



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΧΗΜΕΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΩΣΜΟ-ΚΑΤΑΨΥΞΗΣ ΣΕ ΤΟΜΑΤΑΚΙ ΓΙΑ ΑΥΞΗΣΗ ΤΗΣ ΔΙΑΤΗΡΗΣΙΜΟΤΗΤΑΣ



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ : ΠΙΤΤΑΣ ΕΛΕΥΘΕΡΙΟΣ
ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΓΙΑΝΝΑΚΟΥΡΟΥ ΜΑΡΙΑ
ΑΘΗΝΑ. ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ 2023

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων της Σχολής Χημικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τους καθηγητές μου κ. Γιαννακούρου Μαρία και κ. Ταούκη Πέτρο για την ευκαιρία που μου έδωσαν με την ανάθεση του συγκεκριμένου θέματος και τις γνώσεις που μου παρείχε η καθοδήγησή τους κατά τη διάρκεια της εκπόνησης της διπλωματικής εργασίας.

Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την διδάκτορα Ευφημία Δερμεσονλούογλου για την καθοδήγησή της και για την εξαιρετική συνεργασία κατά το σχεδιασμό και την εκτέλεση των πειραμάτων, αλλά και όλα τα μέλη του Εργαστηρίου Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων για την φιλική ατμόσφαιρα και σημαντική βοήθεια που μου προσέφεραν καθ' όλη την διάρκεια της παραμονής μου στο εργαστήριο.

Οφείλω ένα πολύ μεγάλο ευχαριστώ στους φίλους και συμφοιτητές Γιώργο, Αχιλλέα και Γιάννη για την υποστήριξη και την βοήθεια καθ' όλη την διάρκεια των σπουδών.

Τέλος, ένα τεράστιο ευχαριστώ αξίζει η οικογένεια μου και οι φίλοι μου για την υποστήριξη και την συμπαράσταση που μου παρείχαν σε όλη την διάρκεια των φοιτητικών μου χρόνων, καθώς τίποτα δεν θα ήταν δυνατό χωρίς αυτούς.

Πίττας Ελευθέριος,

Αθήνα, Σεπτέμβριος 2023

Περιεχόμενα

Περίληψη	7
Abstract.....	11
Κεφάλαιο 1: Τομάτα	14
1.1 Εισαγωγή	14
1.2 Χαρακτηριστικά.....	16
1.3 Λυκοπένιο.....	17
1.4 Βιταμίνη C.....	19
1.5 Προϊόντα τομάτας	20
Κεφάλαιο 2: Κατάψυξη.....	21
2.1 Κατάψυξη φυτικών ιστών.....	21
2.2 Κατάψυξη ως μέθοδος συντήρησης	21
2.3 Προβλήματα που παρατηρούνται κατά την κατάψυξη	22
2.4 Αλυσίδα διακίνησης κατεψυγμένων τροφίμων.....	23
2.5 Προ-επεξεργασίες κατάψυξης	24
2.5.1 Ζεμάτισμα.....	25
2.5.2 Αφυδάτωση	26
2.6 Βιομηχανική εφαρμογή.....	27
2.7 Νέες μέθοδοι κατάψυξης.....	27
Κεφάλαιο 3: Ωσμωτική Αφυδάτωση	29
3.1 Ωσμωτική Αφυδάτωση Φυτικών Ιστών.....	29
3.2 Μηχανισμός ωσμωτικής αφυδάτωσης	30
3.3 Παράγοντες που επηρεάζουν την ωσμωτική αφυδάτωση	34
3.3.1 Τύπος ωσμωτικού μέσου	34
3.3.2 Ιδιότητες ωσμωτικού μέσου	34
3.3.3 Συγκέντρωση ωσμωτικού διαλύματος.....	35
3.3.4Ανάδευση του ωσμωτικού διαλύματος.....	35
3.3.5 Θερμοκρασία του ωσμωτικού διαλύματος.....	36
3.3.6 Αναλογία μάζας τρόφιμου ως προς το ωσμωτικό διάλυμα.....	36
3.3.7 Κατεργασίες πριν την ωσμωτική αφυδάτωση	36

3.3.8 Γεωμετρία του δείγματος.....	37
3.4 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα ωσμωτικής αφυδάτωσης.....	37
3.5 Ωσμωτική αφυδάτωση ως προ-κατεργασία της κατάψυξης	40
3.6 Συμβατικές εφαρμογές και νέες προσεγγίσεις	42
3.7 Βιομηχανική εφαρμογή	43
Κεφάλαιο 4: Μεθοδολογία επιφανειών απόκρισης (Response Surface Methodology - RSM), ως εργαλείο για τη βελτιστοποίηση διεργασιών	44
4.1 Εισαγωγή	44
4.2 Μεθοδολογία	47
4.3 Πειραματικός Σχεδιασμός Box-Behnken.....	48
4.4 Συναρτήσεις επιθυμητότητας (Desirability Functions) για την εύρεση βέλτιστων συνθηκών	50
Κεφάλαιο 5: Υλικά και μέθοδοι.....	53
5.1 Εισαγωγή	53
5.2 Πειραματικός Σχεδιασμός	54
5.2.1 Πρώτη θεματική ενότητα: Εφαρμογή Ωσμωτικής αφυδάτωσης και εξαγωγή κινητικών μοντέλων....	55
5.2.1.1 Προετοιμασία δειγμάτων πριν την ωσμωτική αφυδάτωση	55
5.2.1.2 Εφαρμογή Ωσμωτικής Αφυδάτωσης.....	55
5.2.1.3 Πειραματική διαδικασία κατά την πρώτη θεματική ενότητα.....	57
5.2.2 Δεύτερη θεματική ενότητα: Προσδιορισμός της διατηρησιμότητας του κατεψυγμένου τρόφιμου υπό διαφορετικές συνθήκες αποθήκευσης σε χαμηλές θερμοκρασίες	58
5.2.2.1 Πειραματική διαδικασία κατά την δεύτερη θεματική ενότητα.....	59
5.3 Αναλυτικές Μέθοδοι	60
5.3.1 Μέτρηση περιεχόμενου νερού και ολικών στερεών	60
5.3.2 Μέτρηση ολικών διαλυτών στερεών	60
5.3.3 Μέτρηση απώλειας υγρών κατά την απόψυξη (Drip Loss).....	61
5.3.4 Προσδιορισμός ενεργότητας νερού	61
5.3.5 Προσδιορισμός pH	62
5.3.6 Προσδιορισμός βιταμίνης C.....	63
5.3.7 Προσδιορισμός ολικού λυκοπενίου	64
5.3.8 Προσδιορισμός χρώματος.....	65
5.3.7 Προσδιορισμός Υφής.....	66

5.3.8 Οργανοληπτικός Έλεγχος	68
5.3.9 Μεθοδολογία απόκρισης επιφάνειας (Response Surface Methodology)	69
5.4 Μεθοδολογία επεξεργασίας αποτελεσμάτων	73
5.4.1 Α' θεματική ενότητα (μελέτη και βελτιστοποίηση διεργασίας ωσμωτικής αφυδάτωσης τομάτας).....	73
5.4.1.1 Κινητική μελέτη ωσμωτικής αφυδάτωσης.....	73
5.4.1.2 Προσδιορισμός των μεταβλητών απόκρισης κατά την ωσμωτική αφυδάτωση (εφαρμογή της μεθοδολογίας RSM)	75
5.4.2 Β' θεματική ενότητα (μελέτη διατηρησιμότητας δειγμάτων τομάτας υπό κατάψυξη)	76
5.4.2.1 Κινητικά μοντέλα ποιοτικής υποβάθμισης και έλεγχος διατηρησιμότητας της κατεψυγμένης ντομάτας.....	76
Κεφάλαιο 6: Αποτελέσματα και συζήτηση.....	80
6.1 Πρώτη θεματική ενότητα: Εφαρμογή ωσμωτικής αφυδάτωσης και εξαγωγή κινητικών μοντέλων.....	80
6.1.1 Εφαρμογή ωσμωτικής αφυδάτωσης σε διαφορετικές θερμοκρασίες και συγκεντρώσεις.....	80
6.1.1.1 Απώλεια νερού	81
6.1.1.2 Πρόσληψη στερεών.....	82
6.1.1.3 Ενεργότητα νερού	84
6.1.1.4 Χρώμα.....	86
6.1.1.5 Σκληρότητα.....	87
6.1.1.6 Προσδιορισμός των παραγόντων αλληλεπίδρασης κατά την ωσμωτική αφυδάτωση με βάση τα πολυώνυμα (μεθοδολογία RSM)	89
6.1.1.7 Βελτιστοποίηση των συνθηκών διεργασίας με βάση τη μεταφορά μάζας και τους δείκτες ποιότητας	93
6.2 Δεύτερη θεματική ενότητα: Προσδιορισμός της διατηρησιμότητας του κατεψυγμένου τροφίμου υπό ισοθερμοκρασιακές συνθήκες-επαλήθευση μοντέλων σε δυναμικές συνθήκες.....	96
6.2.1 Ενεργότητα νερού	96
6.2.2 Απώλεια υγρών (drip loss) κατά την απόψυξη δειγμάτων τομάτας.....	98
6.2.3 Μελέτη μεταβολής της υφής	99
6.2.4 Μελέτη μεταβολής του χρώματος	100
6.2.5 Κινητική μελέτη της απώλειας βιταμίνης C	102
6.2.6 Κινητική μελέτη της απώλειας λυκοπενίου	105
6.2.7 Κινητική μελέτη της μεταβολής των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών	108
6.2.8 Διάρκεια ζωής κατεψυγμένων δειγμάτων τομάτας.....	112

6.2.9 Αποθήκευση δειγμάτων τομάτας σε μεταβαλλόμενες συνθήκες κατάψυξης	114
Κεφάλαιο 7: Σύνοψη αποτελεσμάτων και γενικά συμπεράσματα	118
Βιβλιογραφία.....	122

Περίληψη

Τα φρέσκα φρούτα και λαχανικά αποτελούν αναπόσπαστο κομμάτι της διατροφής του ανθρώπου λόγω της υψηλής τους θρεπτικής αξίας και του πλούσιου περιεχομένου τους σε βιταμίνες. Η αυξανόμενη ανάγκη των καταναλωτών για φρέσκα προϊόντα και η ευαισθησία των ίδιων των τροφίμων έχουν δημιουργήσει την ανάγκη για την αναζήτηση νέων μεθόδων συντήρησης, προκειμένου να αυξηθεί η διάρκεια ζωής τους. Ο στόχος είναι να διατηρηθεί η ποιότητα των προϊόντων, να αποφευχθεί η απώλεια θρεπτικών συστατικών, και να προληφθεί η ανάπτυξη μικροοργανισμών, αλλά και άλλες δράσεις υποβάθμισης που μπορούν να προκαλέσουν αλλοίωση των προϊόντων.

Η κατάψυξη αποτελεί μία από τις σημαντικότερες μεθόδους συντήρησης τροφίμων, καθώς επιμηκύνει σημαντικά τη διατηρησιμότητά τους. Ωστόσο, σε ορισμένα τρόφιμα, όπως τα φρούτα και κάποια οπωροκηπευτικά, η κατάψυξη μπορεί να προκαλέσει αλλοιώσεις στα ποιοτικά και οργανοληπτικά τους χαρακτηριστικά. Προκειμένου να απο—φευχθεί αυτή η ποιοτική υποβάθμιση και να ενισχυθεί η σταθερότητα, εφαρμόζεται η ωσμωτική αφυδάτωση του φρούτου ως μια προ-κατεργασία πριν από την κατάψυξη.

Η ωσμωτική αφυδάτωση (osmotic dehydration, OD) ξεχωρίζει από τις διαθέσιμες μεθόδους απομάκρυνσης υγρασίας, λόγω της αποτελεσματικότητας της στη διατήρηση της ποιότητας των τροφίμων. Αποτελεί μία μη θερμική μέθοδο επεξεργασίας κατά την οποία το τρόφιμο εμβαπτίζεται σε υπερτονικό διάλυμα σακχάρων ή/και αλάτων, με αποτέλεσμα την απομάκρυνση υγρασίας από αυτό και την πρόσληψη στερεών από το διάλυμα. Αυτή η διαδικασία έχει ευρεία εφαρμογή στην βιομηχανία τροφίμων και συμβάλλει στην διατήρηση των προϊόντων για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα χωρίς να αλλοιώνει την ποιότητά τους.

Η παρούσα διπλωματική εργασία έχει ως στόχο τη μελέτη των φαινομένων μεταφοράς μάζας που λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια της ωσμωτικής αφυδάτωσης, καθώς και την ανάλυση των μεταβολών στα ποιοτικά χαρακτηριστικά των δειγμάτων τομάτας. Γίνεται επίσης επιλογή των κατάλληλων συνθηκών για την ωσμωτική αφυδάτωση πριν από την κατάψυξη του

τροφίμου, με σκοπό να βελτιωθεί η σταθερότητα του και να διατηρηθεί η ποιότητά του κατά την αποθήκευση σε κατάψυξη. Τέλος, διερευνήθηκε η επίδραση της μη θερμικής διεργασίας στην ποιότητα και τη διατηρησιμότητα του τελικού κατεψυγμένου τροφίμου υπό διάφορες συνθήκες κατάψυξης.

Στην πρώτη ενότητα της εργασίας, ολόκληρα τοματίνια της ποικιλίας "Cherry" εμβαπτίζονται σε ζεστό νερό για 20 δευτερόλεπτα με σκοπό ταυτόχρονο ζεμάτισμα και την αποφλοίωση. Έπειτα υπόκεινται σε διαφορετικές συνθήκες ωσμωτικής αφυδάτωσης (με μεταβλητές παραμέτρους τη συγκέντρωση του διαλύματος, τη θερμοκρασία). Αρχικά εφαρμόστηκαν τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις διαλυμάτων σε γλυκερόλη (C_{GI} : 50, 60 και 70% w/w), με σταθερές συγκεντρώσεις χλωριούχου νατρίου 3,5% w/w και χλωριούχου ασβεστίου 1,5% w/w σε κάθε διάλυμα και αναλογία βάρους διαλύματος προς το τρόφιμο 5:1. Η ωσμωτική αφυδάτωση πραγματοποιήθηκε σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες (25, 35 και 45°C) και διάρκεια από 15 έως 180 min. Τα μεγέθη που προσδιορίστηκαν πειραματικά είναι η απώλεια νερού (WL), η πρόσληψη στερεών (SG), η ενεργότητα νερού (a_w) και οι βασικότεροι ποιοτικοί δείκτες του φρούτου (χρώμα, υφή, βιταμίνη C και λυκοπένιο). Η θερμοκρασία επιδρά στα φαινόμενα μεταφοράς μάζας, καθώς παρατηρήθηκε πως η αύξηση της θερμοκρασίας συνέβαλε σημαντικά στην αύξηση της απώλειας νερού όπως και στην πρόσληψη στερεών. Παρατηρείται επιπλέον ότι η αύξηση της θερμοκρασίας συμβάλει στη μείωση της ενεργότητας νερού, η οποία μειώνεται με αυξημένο ρυθμό καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται. Ακόμη υπολογίστηκαν οι δραστικοί συντελεστές διάχυσης για το νερό (D_{ew}) και για τα στερεά (D_{es}) με εφαρμογή του 2^{ου} νόμου του Fick. Οι δραστικοί συντελεστές διάχυσης φάνηκε να εξαρτώνται από την θερμοκρασία. Ειδικότερα οι δραστικοί συντελεστές της διάχυσης νερού αυξάνονται όσο αυξάνεται η θερμοκρασία ώσμωσης. Παρατηρήθηκε επίσης πως μικροί χρόνοι ωσμωτικής αφυδάτωσης αρκούν προκειμένου να βελτιωθούν τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας και να μειωθεί η ενεργότητα νερού του προϊόντος σε ικανοποιητικό βαθμό. Ακόμη η ωσμωτική αφυδάτωση οδήγησε σε αύξηση της σκληρότητας των δειγμάτων τομάτας ενώ το χρώμα παρέμεινε στα επιθυμητά επίπεδα (τιμή δείκτη DE 6-9). Μετά το πέρας των πειραμάτων κινητικής της ώσμωσης χρησιμοποιήθηκε η Μεθοδολογία Απόκρισης Επιφανειών (RSM) και οι ανεξάρτητες παράμετροι της διεργασίας που μελετήθηκαν είναι η συγκέντρωση (X_1), η θερμοκρασία (X_2) και η χρονική διάρκεια της ωσμωτικής αφυδάτωσης (X_3), χρησιμοποιώντας τον πειραματικό σχεδιασμό Box-Behnken με τρεις παράγοντες σε τρία επίπεδα. Οι δείκτες (αποκρίσεις) που μετρήθηκαν αφορούν τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας και επιλεγμένους ποιοτικούς δείκτες. Για κάθε απόκριση, αναπτύχθηκε ένα πολυώνυμο δεύτερης τάξης και από την στατιστική ανάλυση παρατηρήθηκε ότι οι παράμετροι της διεργασίας επηρέασαν σημαντικά την ενεργότητα νερού (a_w), την μεταβολή του χρώματος (DE) και την απώλεια νερού (WL). Σκοπός ήταν να

βελτιστοποιηθούν οι παράμετροι της διεργασίας OD που πληρούν τα προκαθορισμένα κριτήρια (ελαχιστοποίηση της ενεργότητα νερού, τιμή του δείκτη της μεταβολής χρώματος $DE \leq 8$ και τιμή απώλειας νερού $WL \leq 5$). Με βάση την προσέγγιση των συναρτήσεων αποδεκτότητας (Desirability Functions) εκτιμήθηκαν οι βέλτιστες συνθήκες διεξαγωγής του πειράματος (περιεκτικότητα σε γλυκερόλη 61% w/w, θερμοκρασία 36°C και χρόνος 72 min). Στη συνέχεια έγινε πείραμα επαλήθευσης προκειμένου να διαπιστωθεί στις βέλτιστες συνθήκες, πόσο οι πειραματικές αποκρίσεις αποκλίνουν από τις προβλεπόμενες και παρατηρήθηκε πως τις επαληθεύουν σε ικανοποιητικό βαθμό.

Στην δεύτερη ενότητα της εργασίας, εφαρμόστηκε ωσμωτική αφυδάτωση σε δείγματα τομάτας που παρήχθησαν από την Μεθοδολογία Απόκρισης Επιφανειών στις βέλτιστες συνθήκες. Στην συνέχεια, επεξεργασμένα δείγματα (ωσμο-αφυδατωμένα) και ανεπεξέργαστα (κωδικοποιημένα ως Control) τοποθετήθηκαν σε καταψύκτες σταθερής θερμοκρασίας (T: -5, -8, -14 και -23°) ενώ παράλληλα πραγματοποιήθηκε και ένα πείραμα σε μεταβαλλόμενες συνθήκες κατά το οποίο πραγματοποιούνταν κυκλική μεταφορά των δειγμάτων τομάτας ανά τακτά χρονικά διάστημα (12 ώρες) σε θερμοκρασίες -5, -8 και -12°C. Τα δείγματα τομάτας εξετάστηκαν ως προς την απώλεια υγρών (drip loss), την μεταβολή του χρώματος (DE), την σκληρότητα (F), την περιεκτικότητα σε βιταμίνη C, την περιεκτικότητα σε λυκοπένιο και τα οργανοληπτικά τους χαρακτηριστικά. Ακόμη, μελετήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας στους ρυθμούς υποβάθμισης για τους ποιοτικούς δείκτες της βιταμίνης C, του λυκοπενίου και των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών με βάση την εξίσωση Arrhenius και αναπτύχθηκαν μοντέλα εκτίμησης διατηρησιμότητας των κατεψυγμένων δειγμάτων τομάτας.

Η υποβάθμιση της ποιότητας των κατεψυγμένων δειγμάτων τομάτας περιγράφηκε από αντιδράσεις κινητικής πρώτης τάξης στην περίπτωση της απώλειας βιταμίνης C και λυκοπενίου, ενώ στην περίπτωση των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών (συνολική εντύπωση) από αντιδράσεις κινητικής μηδενικής τάξης. Παρατηρήθηκε πως σε υψηλότερες θερμοκρασίες κατάψυξης (>-14°C) ο ρυθμός απώλειας της βιταμίνης C στα επεξεργασμένα δείγματα (ωσμο-κατεψυγμένα) είναι μεγαλύτερος από τον ρυθμό απώλειας των ανεπεξέργαστων δειγμάτων (Control) ενώ όσο μειώνεται η θερμοκρασία (<-14°C) συμβαίνει το αντίστροφο. Όσον αφορά τον ρυθμό μείωσης του λυκοπενίου, φαίνεται πως τα ωσμο-αφυδατωμένα έχουν παρόμοια συμπεριφορά με τα δείγματα control. Τα κριτήρια της βελτιστοποίησης της διεργασίας ήταν η ενεργότητα νερού (a_w), η απώλεια νερού (WL) και η μεταβολή του χρώματος (DE), ενώ παράλληλα φαίνεται πως η ωσμωτική αφυδάτωση συνέβαλε θετικά και σε όλα τα ποιοτικά χαρακτηριστικά. Όσον αφορά στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά, παρατηρήθηκε ότι τα ωσμο-κατεψυγμένα δείγματα τομάτας είχαν σημαντικά χαμηλότερους ρυθμούς υποβάθμισης σε όλο

το εύρος θερμοκρασιών της κατάψυξης σε σύγκριση με τα δείγματα control. Με βάση τα κινητικά μοντέλα μεταβολής της ποιότητας που αναπτύχθηκαν, προσδιορίστηκε και η διατηρησιμότητα των κατεψυγμένων δειγμάτων τομάτας. Τα όρια απώλειας που τέθηκαν ήταν 70% για την βιταμίνη C και 50% για το λυκοπένιο, ενώ για τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά (συνολική εντύπωση) το όριο βαθμολογίας ήταν το 4/9. Με βάση αυτά τα κριτήρια η διάρκεια ζωής για τη θερμοκρασία αναφοράς -18°C υπολογίστηκε ως εξής: 230 ημέρες για τα ανεπεξέργαστα (Control) δείγματα και 444 για τα επεξεργασμένα (ωσμο-κατεψυγμένα) δείγματα (κριτήριο αποδοχής η απώλεια της βιταμίνης C), 810 ημέρες για τα δείγματα control και 712 ημέρες για τα ωσμο-κατεψυγμένα (κριτήριο αποδοχής απώλεια λυκοπενίου), 67 ημέρες για τα control και 208 ημέρες για τα ωσμο-κατεψυγμένα (κριτήριο αποδοχής η συνολική εντύπωση).

Για τη δημιουργία κινητικών μοντέλων που να λαμβάνουν υπόψη τις πραγματικές θερμοκρασιακές συνθήκες στην αλυσίδα διανομής, προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση διακυμάνσεως της θερμοκρασίας που αποκλίνουν από τους -18°C , εφαρμόστηκε ένα μεταβαλλόμενο θερμοκρασιακό προφίλ κατά το οποίο πραγματοποιούνταν κυκλική μεταφορά των δειγμάτων ανά τακτά χρονικά διαστήματα (12h) σε θερμοκρασίες -5 , -8 και -12°C (± 0.5). Για την περιγραφή της συνολικής επίδρασης της μεταβολής της θερμοκρασίας στην υποβάθμιση της ποιότητας του δείγματος, εισάγεται η έννοια της δραστικής θερμοκρασίας (T_{eff}). Η δραστική θερμοκρασία ορίζεται ως η σταθερή θερμοκρασία στην οποία δείγματα που αποθηκεύονται θα υποστούν την ίδια ποιοτική υποβάθμιση με αυτή που παρατηρείται στην αποθήκευσή τους σε μεταβαλλόμενες συνθήκες, κατά το ίδιο χρονικό διάστημα. Η δραστική θερμοκρασία βρέθηκε ίση με $7,3^{\circ}\text{C}$ και παρατηρήθηκε ότι τα μοντέλα που αναπτύχθηκαν για την απώλεια της βιταμίνης C, την απώλεια λυκοπενίου και των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών (συνολική εντύπωση) για σταθερή θερμοκρασία αποθήκευσης αποδείχτηκαν αξιόπιστα.

Συμπερασματικά, παρατηρήθηκε πως η ωσμωτική αφυδάτωση είναι μία αποτελεσματική μέθοδος αφυδάτωσης που θα μπορούσε να προηγηθεί της κατάψυξης τροφίμων (όπως φρούτων). Η OD είχε θετική επίδραση τόσο στη βελτίωση των ποιοτικών χαρακτηριστικών των δειγμάτων τομάτας όσο και στην επέκταση της διατηρησιμότητάς τους κατά την επακόλουθη συντήρηση των ιστών αυτών σε θερμοκρασίες υπό του μηδενός. Αυτή η μελέτη όχι μόνο συμβάλει στη διερεύνηση εναλλακτικών διεργασιών σχετικά με την διατήρηση των τοματών αλλά αναδεικνύει την ωσμωτική αφυδάτωση ως μία βιώσιμη μέθοδο για την επέκταση της διάρκειας ζωής των φρέσκων φρούτων και λαχανικών.

APPLICATION OF OSMO-DEHYDRATION-FREEZING IN CHERRY TOMATOES FOR SHELF LIFE IMPROVEMENT

Abstract

Fresh fruits and vegetables are an integral part of human nutrition due to their high nutritional value and rich content in vitamins. The increasing consumer demand for fresh products and the sensitivity of the foods have created a need to explore new preservation methods to extend their shelf life. The goal is to maintain product quality, nutrient loss, and inhibit the growth of microorganisms and other deteriorative actions that can lead to product degradation.

Freezing is one of the most popular methods for food preservation, significantly extending the shelf life of food products. However, in some foods such as fruits and certain vegetables, freezing can cause severe alterations in their quality and sensory characteristics. To prevent such quality degradation and enhance stability, osmotic dehydration (OD) of plant tissues is applied as a pretreatment before freezing.

Osmotic dehydration is distinct from other moisture removal methods because of its effectiveness in preserving food quality. It is a non-thermal processing method in which food is immersed in a hypertonic solution of sugars and/or salts. This process removes moisture from the food and allows for solute uptake into food matrix. Osmotic dehydration finds wide application in the food industry and contributes to prolonging the shelf life of products without compromising their quality.

This thesis focuses on studying the mass transfer phenomena occurring during osmotic dehydration and analyzing the changes in the quality of tomato samples. The aim is to optimize process conditions for osmotic dehydration before freezing to improve product stability and maintain quality during subsequent freezing storage. After osmotic dehydration experiments, response surface methodology (RSM) was used to optimize the process parameters, considering factors such as concentration, temperature, and time, while measuring various responses related to mass transfer and product quality.

The results show that temperature significantly affects mass transfer phenomena, with an increase in temperature leading to higher water loss and solid gain. Additionally, water activity decreases with temperature, and diffusion coefficients for water and solids are influenced by temperature. Shorter osmotic dehydration times were found to be sufficient to improve mass transfer and reduce water activity effectively.

Furthermore, osmotic dehydration led to an increase in tomato hardness, while color remained within acceptable levels (color difference, DE, of 6-9). The optimization process aimed at minimizing water activity, maintaining acceptable color change, and minimizing water loss. Based on desirability functions, the optimal conditions for osmotic dehydration were determined as a glycerol concentration of 61% w/w, a temperature of 36°C, and a time of 72 minutes.

In summary, osmotic dehydration is an effective pretreatment method before freezing for preserving the quality and enhancing the stability of frozen fruits. This method helps to extend the shelf life of frozen products without compromising their quality, making it a valuable technique in the food industry. In the subsequent phase, a validation experiment was carried out to assess the extent of variance between the experimental responses and the predicted outcomes under optimal conditions. The results indicated a satisfactory level of agreement between the observed and anticipated responses.

In the second section of the study, osmotic dehydration was applied to tomato samples produced using the Response Surface Methodology under optimal conditions. Subsequently, processed samples (osmo-dehydrated) and untreated ones (coded as Control) were placed in constant temperature freezers (T: -5, -8, -14, and -23°C), while a dynamic experiment was also performed consisting of a cyclic transfer of tomato samples at regular time intervals (12 hours) at temperatures of -5, -8, and -12°C. The tomato samples were examined for drip loss, color change (DE), hardness (F), vitamin C content, lycopene content, and their sensory characteristics. Furthermore, the effect of temperature on the degradation rates for vitamin C, lycopene, and sensory characteristics was studied using the Arrhenius equation, and models for the shelf life of frozen tomato samples were developed.

The quality degradation of frozen tomato samples was described by first-order kinetic reactions in the case of vitamin C and lycopene loss, while for sensory characteristics (overall impression), zero-order kinetic reactions were observed. It was observed that at higher freezing temperatures (> -14°C), the rate of vitamin C loss in processed samples (osmo-frozen) was greater than the loss rate of untreated samples (Control), while as the temperature decreased (< -14°C), the reverse trend was observed. As for the rate of lycopene reduction, osmo-dehydrated samples exhibited similar behavior to the control samples. The criteria for process optimization included water activity (aw), water loss (WL), and color change (DE), while it appears that osmotic dehydration positively contributed to all quality characteristics.

Regarding sensory characteristics, osmo-frozen tomato samples had significantly lower degradation rates across the entire freezing temperature range compared to the control samples. Based on the kinetic models developed, the shelf life of frozen tomato samples was determined. The loss thresholds were set at 70% for vitamin C and 50% for lycopene, respectively while for sensory characteristics (overall impression), the acceptance criterion was a sensory score of 4/9. Based on these criteria, the shelf life for a reference temperature of -18°C was calculated as follows: 230 days for untreated (Control) samples and 444 days for processed (osmo-frozen) samples (acceptance criterion vitamin C loss), 810 days for control samples and 712 days for osmo-frozen samples (acceptance criterion lycopene loss), 67 days for control samples and 208 days for osmo-frozen samples (acceptance criterion overall impression).

To create kinetic models that take into account the actual temperature conditions in the distribution chain, a variable temperature profile was applied, involving a cyclic transfer of samples at regular time intervals (12 hours) at temperatures of -5 , -8 , and -12°C ($\pm 0.5^{\circ}\text{C}$). To describe the overall effect of temperature variation on sample quality degradation, the concept of effective temperature (T_{eff}) is introduced. The effective temperature is defined as the constant temperature at which samples stored will undergo the same qualitative degradation as observed during storage under variable conditions over the same time period. The effective temperature was found to be 7.3°C , and it was observed that the models developed for vitamin C loss, lycopene loss, and sensory characteristics (overall impression) for constant storage temperature proved to be reliable.

In conclusion, it was observed that osmotic dehydration is an effective dehydration method that could precede the freezing of foods (such as fruits). Osmotic dehydration had a positive effect on both the improvement of the quality characteristics of tomato samples and the extension of their shelf life when subsequently stored at sub-zero temperatures. This study not only contributes to exploring alternative processes for preserving tomatoes but also highlights osmotic dehydration as a sustainable method for extending the shelf life of fresh fruits and vegetables.

Κεφάλαιο 1: Τομάτα

1.1 Εισαγωγή

Η τομάτα (*Solanum lycopersicum*) είναι το δεύτερο πιο ευρέως καταναλισκόμενο λαχανικό/φρούτο, κατατάσσεται τρίτο σε όρους όγκου παραγωγής και πρώτο ως προς τον όγκο επεξεργασίας. Φρέσκες ή επεξεργασμένες τομάτες χρησιμοποιούνται συχνά στα νοικοκυριά, στην επεξεργασία τροφίμων και στα εστιατόρια. Η παγκόσμια βιομηχανία επεξεργασίας τομάτας επεξεργάζεται περίπου 40 εκατομμύρια τόνους τομάτας (Dorais et al., 2008). Οι κατηγορίες επεξεργασμένης τομάτας με μεγαλύτερη κατανάλωση είναι η σάλτσα, χυμός, κέτσαπ και προϊόντα κονσερβοποίησης με ολόκληρες φλούδες ή κομμένες σε κύβους. Η πλειοψηφία των επεξεργαζόμενων τοματών παρασκευάζεται σε μεγάλες ποσότητες πάστας, ενώ οι υπόλοιπες επεξεργάζονται ως ολόκληρες φλούδες ή κομμένες φλούδες τομάτας. Η κατανάλωση τομάτας συνδέεται με την πρόληψη ορισμένων τύπων καρκίνου, λόγω της πλούσιας περιεκτικότητάς της σε λυκοπένιο (Kimura & Sinha, 2008). Η τομάτα είναι ένα ευρέως γνωστό φρούτο που ανήκει στην οικογένεια των Στρυχνοειδών. Είναι ένας κόκκινος, συνήθως στρογγυλός και καρποφόρος καρπός, με χαρακτηριστική ζουμερή υφή και έντονη γεύση. Υπάρχουν πολλές ποικιλίες τομάτας, καθεμία με τα δικά της χαρακτηριστικά. Ορισμένες από τις δημοφιλείς ποικιλίες περιλαμβάνουν την "Beefsteak", που έχει μεγάλο μέγεθος και γεμάτη γεύση, την "Roma", που είναι ιδανική για σάλτσες και κονσέρβες, και την "Cherry", μικρού μεγέθους με γλυκιά γεύση. Οι τομάτες παρέχουν πολλά οφέλη για την υγεία, καθώς είναι πλούσιες σε βιταμίνες, μέταλλα, αντιοξειδωτικά και φυτικές ίνες. Στην συγκεκριμένη διπλωματική εργασία, χρησιμοποιήθηκε ως πρώτη ύλη η τελευταία ποικιλία τομάτας, "Cherry" (Jongen W., 2002; Thakur B.R. et al., 1996).



"Beefsteak" tomato



"Roma" tomato



"Cherry" tomato

Σχήμα 1: Είδη τομάτας

Πίνακας 1: Περιεκτικότητα των κυριότερων συστατικών σύνθεσης της τομάτας

Συστατικό	%Περιεκτικότητα
Ολικά στερεά	7,0-8,5
Αδιάλυτα στερεά	<1,0
Διαλυτά στερεά	4,0-6,0
Πρωτεΐνες και αμινοξέα	0,8-1,2
Μεταλλικά στοιχεία	0,3-0,6
Πηκτίνες	15,0
Λιπαρά	0,2

1.2 Χαρακτηριστικά

Οι τομάτες “Cherry” ή αλλιώς τοματίνια είναι μια δημοφιλής ποικιλία γνωστή για το μικρό της μέγεθος και γλυκιά γεύση. Αυτές οι μικρού μεγέθους τομάτες είναι συνήθως στρογγυλές ή οβάλ σχήματος, παραπέμποντας σε κεράσια, εξηγώντας έτσι το όνομά τους. Διακρίνονται για τα ζωηρά χρώματά τους, περιλαμβάνοντας αποχρώσεις του κόκκινου, του κίτρινου και ακόμη και του πράσινου (Slimestad & Verheul, 2005). Οι τομάτες έχουν σφιχτή και χυμώδη υφή, καθιστώντας τις μια απολαυστική προσθήκη σε σαλάτες, πιάτα με ζυμαρικά και ως επιδόρπιο. Αυτές οι τομάτες είναι επίσης πλούσιες σε θρεπτικά συστατικά, ιδίως βιταμίνη C, αντιοξειδωτικά και διατροφικές ίνες. Εκτός από την ευχάριστη γεύση τους, τα τοματίνια προσφέρουν αρκετά πλεονεκτήματα στην μαγειρική. Λόγω του μικρού τους μεγέθους, είναι εύκολα στην χειρισμό και απαιτούν ελάχιστη προετοιμασία. Συχνά χρησιμοποιούνται ως διακοσμητικό ή ως πολύχρωμο συστατικό σε σαλάτες και σάλτσες. Η φυσική γλυκύτητά τους ισορροπεί άριστα με αλμυρά πιάτα και συνδυάζεται εξαιρετικά με τυριά, βότανα και άλλα φρέσκα συστατικά. Τα τοματίνια είναι επίσης δημοφιλή για τον ψήσιμο, καθώς οι γεύσεις τους εντείνονται και η υφή τους γίνεται ακόμη πιο ζουμερή. Επιπλέον, έχουν μεγαλύτερη διάρκεια ζωής σε σύγκριση με μεγαλύτερες ποικιλίες τομάτας, καθιστώντας τις βολική επιλογή για αποθήκευση και μεταφορά. Η πολυμορφία, η ζωηρή εμφάνιση και η ευχάριστη γεύση καθιστούν τα τοματίνια μια αγαπημένη επιλογή (Kimura & Sinha, 2008).

Τα τοματίνια έχουν μια μοναδική σύνθεση που συντελεί στη γεύση και τη θρεπτική τους αξία. Αυτά τα μικρά τοματίνια είναι πλούσια σε νερό, που τους προσδίδει την χυμώδη υφή τους. Επίσης, αποτελούν καλή πηγή βιταμινών, μετάλλων και αντιοξειδωτικών. Περιέχουν βιταμίνες A, C και K, καθώς και φολικό οξύ και κάλιο (An et al., 2013). Παρέχουν επίσης διαιτητικές ίνες, οι οποίες είναι ευεργετικές για την πέψη. Όσον αφορά τα αντιοξειδωτικά, τα τοματίνια είναι γνωστές για το υψηλό περιεχόμενο λυκοπένιου. Το λυκοπένιο είναι ένας καροτενοειδής χρωστικός παράγοντας που έχει συνδεθεί με διάφορα οφέλη για την υγεία, συμπεριλαμβανομένης της μείωσης του κινδύνου ορισμένων τύπων καρκίνου και ασθενειών του καρδιαγγειακού συστήματος. Επιπλέον, τα τοματίνια περιέχουν φλαβονοειδή και φαινολικές ενώσεις, που συνεισφέρουν επίσης στις αντιοξειδωτικές τους ιδιότητες (Toor et al., 2006).

Πίνακας 2: Θρεπτικά συστατικά τομάτας Cherry ανά 100g

Θερμίδες	18-20
Υδατάνθρακες	3.9-4 g
Πρωτεΐνες	0.9-1.2 g
Λίπη	0.2-0.3 g
Φυτικές ίνες	1.2-1.5 g
Βιταμίνη C	12-15 mg

1.3 Λυκοπένιο

Το λυκοπένιο είναι ένας σημαντικός θρεπτικός παράγοντας που βρίσκεται στις τομάτες "Cherry" και είναι υπεύθυνος για το έντονο κόκκινο χρώμα τους. Ανήκει στην κατηγορία των καροτενοειδών και ένα ισχυρό αντιοξειδωτικό που προσφέρει αρκετά δυνητικά οφέλη για την υγεία (Kuti & Konuru, 2005). Το λυκοπένιο έχει συνδεθεί με την πρόληψη ορισμένων τύπων καρκίνου, ιδιαίτερα του προστάτη. Έχει επίσης συνδεθεί με την καρδιαγγειακή υγεία, καθώς μπορεί να βοηθήσει στη μείωση του κινδύνου καρδιακών παθήσεων μέσω της πρόληψης της οξειδωτικής ζημίας και της φλεγμονής. Επιπλέον, το λυκοπένιο έχει δείξει δυνατότητα προστασίας από την ηλικίας συνδεδεμένη αποφθορά του αμφιβληστροειδούς, μια σημαντική αιτία απώλειας όρασης σε ηλικιωμένους ενήλικες. Η υψηλή περιεκτικότητα σε λυκοπένιο στις τομάτες "Cherry" τις καθιστά μια πολύτιμη πηγή αυτού του θρεπτικού συστατικού (Rao A. Venket & Agarwal S., 2000).

Πίνακας 3: Περιεκτικότητα καροτενοειδών στην τομάτα (mg/100g νωπού βάρους)

Καροτενοειδή	%Περιεκτικότητα
Ολικά καροτενοειδή	5,1-8,5
Φυτοένιο	1,3
Φυτοφλουένιο	0,7
β-καροτένιο	0,59
ζ-καροτένιο	0.84
Λυκοπένιο	4,7
α, β-κρυπτοξανθίνη	0,5

Ένα από τα αξιοσημείωτα χαρακτηριστικά του λυκοπενίου είναι η συσχέτισή του με την πρόληψη ορισμένων τύπων καρκίνου, ιδίως του καρκίνου του προστάτη. Αρκετές μελέτες έχουν υποδείξει ότι η υψηλότερη πρόσληψη τροφίμων πλούσιων σε λυκοπένιο, συμπεριλαμβανομένων των τοματών κέρασι, μπορεί να συμβάλει στη μείωση του κινδύνου ανάπτυξης καρκίνου του προστάτη. Οι αντιοξειδωτικές ιδιότητες του λυκοπενίου πιστεύεται ότι παίζουν ρόλο στην εξουδετέρωση των επιβλαβών ελεύθερων ριζών και στην προστασία των κυττάρων.

Εκτός από τις πιθανές αντικαρκινικές επιδράσεις του, το λυκοπένιο έχει επίσης συνδεθεί με την καρδιαγγειακή υγεία (Bugianesi et al., 2004). Μπορεί να συμβάλλει στη μείωση του κινδύνου καρδιακών παθήσεων αποτρέποντας την οξειδωτική βλάβη και τη φλεγμονή στα αιμοφόρα αγγεία. Μελέτες έχουν δείξει ότι τα υψηλότερα επίπεδα λυκοπενίου στο αίμα συνδέονται με χαμηλότερο κίνδυνο καρδιαγγειακών επεισοδίων, όπως καρδιακές προσβολές και εγκεφαλικά επεισόδια. Οι αντιοξειδωτικές ιδιότητες του λυκοπενίου συμβάλλουν στην ικανότητά του να προστατεύει από το οξειδωτικό στρες, το οποίο αποτελεί σημαντικό παράγοντα στην ανάπτυξη καρδιαγγειακών παθήσεων (Rao A.V. & Rao L.G., 2007).

1.4 Βιταμίνη C

Τα τοματίνια είναι μια καλή πηγή βιταμίνης C, ένα απαραίτητο θρεπτικό συστατικό που δρα ως αντιοξειδωτικό και υποστηρίζει το ανοσοποιητικό σύστημα (Kimura & Sinha, 2008). Η βιταμίνη C, ως αντιοξειδωτικό, αντιμετωπίζει τις επιβλαβείς ελεύθερες ρίζες στο σώμα, προλαμβάνοντας το οξειδωτικό στρες και την καταστροφή των κυττάρων που μπορεί να οδηγήσει σε χρόνιες ασθένειες όπως η καρδιακή νόσος, ο καρκίνος και ασθένειες σχετιζόμενες με τη γήρανση. Επίσης, υποστηρίζει τη γενική υγεία προστατεύοντας τα κύτταρα και τους ιστούς από οξειδωτικές βλάβες. Επιπλέον, η βιταμίνη C είναι γνωστή για τον ρόλο της στην υποστήριξη του ανοσοποιητικού συστήματος, ενισχύοντας την παραγωγή αντισωμάτων και τη δραστηριότητα των ανοσοκυττάρων, ενισχύοντας τους μηχανισμούς άμυνας του οργανισμού (Lenucci et al., 2006). Ένας ακόμη σημαντικός ρόλος της βιταμίνης C είναι η συμμετοχή της στη σύνθεση του κολλαγόνου, μίας δομικής πρωτεΐνης που βρίσκεται στο δέρμα, τα οστά, τους τένοντες και άλλους συνδετικούς ιστούς. Το κολλαγόνο παρέχει δύναμη και ελαστικότητα σε αυτούς τους ιστούς, συμβάλλοντας στην υγιή επιδερμίδα, την επούλωση των πληγών και τη διατήρηση της υγείας των αρθρώσεων. Επιπλέον, η βιταμίνη C ενισχύει την απορρόφηση σιδήρου από φυτικές πηγές στη διατροφή (Jacob A. Robert, 2002). Μετατρέπει το σίδηρο σε μια μορφή που απορροφάται πιο εύκολα, αυξάνοντας τη βιοδιαθεσιμότητά του. Αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό για άτομα που ακολουθούν μια χορτοφαγική ή φυτοφαγική διαίτα, καθώς οι φυτικές πηγές σιδήρου απορροφώνται λιγότερο εύκολα σε σύγκριση με τις ζωικές πηγές. Επιπλέον, οι αντιοξειδωτικές ιδιότητες της βιταμίνης C μπορεί να συμβάλλουν στη μείωση του κινδύνου ορισμένων τύπων καρκίνου. Με το να αντιμετωπίζει τις ελεύθερες ρίζες και να προστατεύει το DNA από ζημιές, η βιταμίνη C συμβάλλει στη διατήρηση της ακεραιότητας των κυττάρων και μπορεί να προλάβει την ανάπτυξη καρκινογόνων κυττάρων. Ωστόσο, απαιτείται περισσότερη έρευνα για να κατανοήσουμε πλήρως τους συγκεκριμένους μηχανισμούς και τα δυνητικά οφέλη της βιταμίνης C στην πρόληψη του καρκίνου (Carr C. Anita & Maggini Silvia, 2017).

1.5 Προϊόντα τομάτας

Οι τομάτες και τα προϊόντα τομάτας είναι γνωστά για την πλούσια περιεκτικότητά τους σε θρεπτικά συστατικά, γεγονός που τα καθιστά πολύτιμη προσθήκη σε μια υγιεινή διατροφή. Αποτελούν καλή πηγή βιταμινών και ανόργανων συστατικών, συμπεριλαμβανομένης της βιταμίνης C, της βιταμίνης A, του καλίου και του φυλλικού οξέος (Kıralan & Ketenoğlu, 2022). Οι τομάτες είναι επίσης πλούσιες σε αντιοξειδωτικά, όπως το λυκοπένιο, το οποίο έχει συσχετιστεί με πολλά οφέλη για την υγεία, συμπεριλαμβανομένης της μείωσης του κινδύνου ορισμένων μορφών καρκίνου και της προαγωγής της υγείας της καρδιάς. Το λυκοπένιο συγκεντρώνεται ιδιαίτερα στα επεξεργασμένα προϊόντα τομάτας, όπως ο πελτές και η σάλτσα τομάτας (Bugianesi et al., 2004). Επιπλέον, οι τομάτες και τα προϊόντα τους είναι χαμηλές σε θερμίδες και λίπος, ενώ παρέχουν φυτικές ίνες, οι οποίες είναι ευεργετικές για την υγεία του πεπτικού συστήματος. Είτε καταναλώνονται φρέσκες είτε σε επεξεργασμένες μορφές, οι τομάτες προσφέρουν μια σειρά βασικών θρεπτικών συστατικών που συμβάλλουν στη συνολική ευεξία. Επιπλέον, η περιεκτικότητα των τοματών και των προϊόντων τομάτας σε θρεπτικά συστατικά μπορεί να διαφέρει ελαφρώς ανάλογα με τις μεθόδους παρασκευής και μαγειρέματος. Για παράδειγμα, ενώ οι ωμές τομάτες αποτελούν εξαιρετική πηγή βιταμίνης C, μέρος αυτής της θρεπτικής ουσίας μπορεί να χαθεί κατά το μαγείρεμα. Ωστόσο, η διαδικασία μαγειρέματος μπορεί επίσης να ενισχύσει τη βιοδιαθεσιμότητα άλλων ευεργετικών ενώσεων, όπως το λυκοπένιο. Έχει βρεθεί ότι η θερμική επεξεργασία, όπως στην περίπτωση του τοματοπολτού ή της σάλτσας, αυξάνει την απορρόφηση του λυκοπενίου στον οργανισμό (Mungkunkamchao et al., 2013). Αυτό καθιστά τα προϊόντα τομάτας μια εξαιρετική επιλογή για τη μεγιστοποίηση της πρόσληψης αυτού του ισχυρού αντιοξειδωτικού. Εκτός από τις βιταμίνες και τα μέταλλα, οι τομάτες και τα προϊόντα τους προσφέρουν και άλλες βιοδραστικές ενώσεις που συμβάλλουν στη διατροφική τους αξία. Αυτές περιλαμβάνουν φλαβονοειδή, καροτενοειδή και φαινολικές ενώσεις, οι οποίες έχουν συσχετιστεί με αντιφλεγμονώδεις και αντιοξειδωτικές ιδιότητες. Οι ενώσεις αυτές παίζουν ρόλο στην υποστήριξη της συνολικής υγείας και μπορεί να συμβάλλουν στην προστασία από χρόνιες ασθένειες. Αξίζει να σημειωθεί ότι ενώ οι φρέσκες τομάτες είναι θρεπτικές, τα επεξεργασμένα προϊόντα τομάτας μπορούν επίσης να παρέχουν συμπυκνωμένες ποσότητες αυτών των ευεργετικών ενώσεων. Εν κατακλείδι, οι τομάτες και οι διάφορες μορφές τους, συμπεριλαμβανομένων των προϊόντων τομάτας, προσφέρουν μια σειρά από βασικά θρεπτικά συστατικά και βιοδραστικές ενώσεις που συμβάλλουν σε μια υγιεινή διατροφή (Beecher R. Garry, 1998; Rao A. Venket & Agarwal S., 2000).

Κεφάλαιο 2: Κατάψυξη

2.1 Κατάψυξη φυτικών ιστών

Τα φρέσκα φρούτα και λαχανικά περιέχουν περισσότερο νερό από άλλα τρόφιμα όπως προϊόντα ζωικής προέλευσης και η δομή του κυτταρικού τους τοιχώματος που είναι πιο ελαστική από την κυτταρική μεμβράνη, είναι επιρρεπής στους μεγάλους κρυστάλλους πάγου που σχηματίζονται κατά την κατάψυξη. Ο μηχανισμός με τον οποίο σχηματίζονται οι κρύσταλλοι του πάγου σε ένα τρόφιμο στη διάρκεια της κατάψυξης επηρεάζει σε σημαντικό βαθμό την ποιότητα του τελικού προϊόντος (Grout et al., 1991).

2.2 Κατάψυξη ως μέθοδος συντήρησης

Στις βιομηχανίες τροφίμων, η κατάψυξη είναι μία ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος, με σκοπό την μακροχρόνια διατήρηση των τροφίμων, λόγω της αύξησης των αναγκών των καταναλωτών και την ζήτηση για μη εποχιακά προϊόντα. Μέσω της κατάψυξης αποσκοπείται η βελτίωση των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών των τροφίμων και η παροχή απαραίτητων θρεπτικών ουσιών για τον άνθρωπο (Jha et al., 2019). Μία από τις πιο αποτελεσματικές μεθόδους για επιμήκυνσης της ζωής των τροφίμων είναι η κατάψυξη, η οποία παρέχει ένα ασφαλές και καλής ποιότητας προϊόν, με επιθυμητό χαρακτηριστικό να μην παρατηρείται διαφοροποίηση από το φρέσκο προϊόν δηλαδή να μην υπάρξει καταστροφή της κυτταρικής δομής (Alharaty Ghaidaa & Ramaswamy S. Hosahalli, 2023).

Τα φρούτα και τα λαχανικά αποτελούν για τον άνθρωπο πηγή αλάτων, διαιτητικών ινών και βιταμίνης C. Επίσης προκύπτει η ανάγκη για την αύξηση της διατηρησιμότητας τους μέσω της συντήρησης καθώς είναι πολύ ευαίσθητα τρόφιμα και η διάρκεια ζωής τους μικρή. Ο όρος συντήρηση αναφέρεται σε μεθόδους προστασίας του τροφίμου από την υποβάθμιση που θα υποστεί μέσω της μικροβιακής ανάπτυξης. Η κατάψυξη έχει αποδειχθεί μία πολύ ικανή μέθοδος συντήρησης και αύξησης της διατηρησιμότητας του τροφίμου (Barbosa-Cánovas V. Gustavo et al., 2005; Zaritzky, 2008).

Ωστόσο, η κατάψυξη μπορεί να έχει επιζήμιες επιπτώσεις στην ποιότητα της υφής των τροφίμων λόγω του σχηματισμού και της ανάπτυξης κρυστάλλων πάγου, η οποία επηρεάζεται από τους

ρυθμούς κατάψυξης, το χρόνο αποθήκευσης, τις θερμοκρασίες αποθήκευσης και τις μεθόδους απόψυξης. Προκειμένου να ελαχιστοποιηθούν οι επιζήμιες επιπτώσεις της κατάψυξης στις παραμέτρους ποιότητας υφής, χρησιμοποιούνται συνήθως συνθήκες ταχείας κατάψυξης, οι οποίες έχουν ως αποτέλεσμα το σχηματισμό μικρότερων παγοκρυστάλλων και προκαλούν μικρότερη ζημία. Ωστόσο, οι διακυμάνσεις της θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης μπορούν ακόμη να οδηγήσουν σε μερική τήξη και ανά-κρυστάλλωση, με αποτέλεσμα την ίδια ζημία. Τα αποτελέσματα της βλάβης στην κυτταρική δομή οδηγούν συνήθως σε κατάρρευση της υφής κατά την απόψυξη, με αποτέλεσμα να προκαλείται απομάκρυνση των κυτταρικών υγρών ως απώλεια στάγδην και την τελική απώλεια ποιότητας στο αποψυγμένο προϊόν (Zaritzky, 2008). Η μερική απομάκρυνση του νερού πριν από την κατάψυξη μειώνει την ποσότητα του νερού που υφίσταται από κρυστάλλωση κατά τη διαδικασία κατάψυξης και μειώνει την προκύπτουσα ζημία. Η τεχνική αυτή αναφέρεται ως απομάκρυνση υγρασίας πριν την κατάψυξη και αναγνωρίζεται ως καλύτερη μέθοδος κατάψυξης συγκριτικά με τη συμβατική κατάψυξη για φρούτα και λαχανικά. Αυτή η προεπεξεργασία μείωση υγρασίας προ κατάψυξης), η οποία έχει θεωρηθεί ιδιαίτερα επωφελής σε αρκετές μελέτες, συμβάλλει στην απομάκρυνση ενός μέρους των νερού από τα φρούτα, μειώνει την ποσότητα σχηματισμού πάγου, αυξάνει την κρυστοπροστασία τους, και μειώνει τον αποχρωματισμό, την κατανάλωση ενέργειας και την απώλεια υγρών κατά την επακόλουθη απόψυξη (Chaves & Zaritzky, 2018).

2.3 Προβλήματα που παρατηρούνται κατά την κατάψυξη

Η κατάψυξη είναι αποδεδειγμένα μία από τις αποτελεσματικότερες μεθόδους συντήρησης φρούτων και λαχανικών. Τα θρεπτικά συστατικά του τροφίμου δεν αλλοιώνονται και διατηρούνται στο μεγαλύτερο βαθμό, αλλά και η διάρκεια ζωής του ίδιου αυξάνει κατά πολύ. Παρατηρούνται παρόλα αυτά και μη επιθυμητές φυσικοχημικές μεταβολές (Zaritzky, 2008).

Ορισμένες από τις μεταβολές αυτές είναι η απώλεια υγρών και η καταστροφή της κυτταρικής δομής του τροφίμου συνεπώς και αλλοίωση της υφής του. Τα φρούτα και τα λαχανικά έχουν ως κοινό χαρακτηριστικό, μία σημαντική ποσότητα νερού στην σύνθεσή του. Αυτό το χαρακτηριστικό τα καθιστά πολύ ευαίσθητα στις αλλαγές της φάσης του νερού και κατά συνέπεια, στην υποβάθμιση της ποιότητας (Khan & Vincent, 1996). Ο σχηματισμός παγοκρυστάλλων που λαμβάνει χώρα κατά τις διαδικασίες κατάψυξης τείνει να διαταράξει την

κυτταρική δομή. Οι παγοκρύσταλλοι αρχίζουν να σχηματίζονται στο εξωκυτταρικό μέσο και προχωρούν προς το κυτταρόπλασμα, αφού η κυτταρική μεμβράνη έχει χάσει τη διαπερατότητά της. Η ανάπτυξη των παγοκρυστάλλων προκαλεί στα κύτταρα να αποδιαμεριστούν, γεγονός που δεν επιτρέπει την επιστροφή του νερού στο ενδοκυττάριο μέσο κατά την απόψυξη. Κατά συνέπεια, επηρεάζεται η σπαργή των κυττάρων και η υφή μπορεί να υποστεί έντονη βλάβη (Zaritzky, 2008). Οι μεταβολές αυτές μπορούν επίσης να προωθήσουν την απώλεια υγρού κατά την απόψυξη. Οι ιστοί των φρούτων, είναι ιδιαίτερα ευαίσθητοι και οι επιπτώσεις της κατάψυξης στην κυτταρική σπαργή και τη σφριγηλότητα μπορεί να είναι καταστροφική. Συμπερασματικά, το χρώμα, το άρωμα, η γεύση και η υφή των νωπών φρούτων και λαχανικών επηρεάζονται έντονα από την τεχνολογία κατάψυξης και τα χαρακτηριστικά αυτά καθορίζουν την άριστη ποιότητα του προϊόντος και, ως εκ τούτου, πρέπει να διατηρούνται (Barbosa-Cánovas V. Gustavo & Vega-Mercado Humberto, 1996).

Η ανακρυστάλλωση είναι μια άλλη φυσική αλλαγή κατά την οποία οι κρύσταλλοι πάγου που εναποτίθενται τείνουν να αυξάνονται κατά την κατάψυξη. Αυτό το φαινόμενο, όταν είναι έντονο, ουσιαστικά αναιρεί το πλεονέκτημα της ταχείας κατάψυξης, αφού οι πολλοί και μικροί κρύσταλλοι που δημιουργούνται συνεχώς αυξάνονται σε μέγεθος λόγω της θερμοδυναμικής τους αστάθειας (Zaritzky, 2008).

Εκτός από τις φυσικές αλλαγές, κατά την κατάψυξη συμβαίνουν και χημικές αλλαγές όπως οι ενζυμικές δράσεις και η οξείδωση των λιπιδίων. Παρά τις χαμηλές θερμοκρασίες τα ένζυμα δεν αδρανοποιούνται αλλά η δραστηριότητά τους μειώνεται (Biswal et al., 1991).

Αυτά που παραμένουν ενεργά μπορεί να επιφέρουν αλλοίωση των κατεψυγμένων τροφίμων γι' αυτό εφαρμόζονται προ-επεξεργασίες, όπως η λεύκανση (ζεμάτισμα) για να σταματήσει η δράση τους. Το φαινόμενο της οξείδωσης των λιπιδίων μειώνει σημαντικά τη διάρκεια ζωής των κατεψυγμένων τροφίμων και επηρεάζει αρνητικά πολλά σημαντικά χαρακτηριστικά, όπως τη γεύση, χρώμα, γεύση και θρεπτική αξία (Zaritzky, 2008).

2.4 Αλυσίδα διακίνησης κατεψυγμένων τροφίμων

Το "cold chain" (αλυσίδα ψύξης) στην κατάψυξη αναφέρεται σε ένα σύστημα διαχείρισης που περιλαμβάνει την αποθήκευση, τη μεταφορά και τη διανομή των προϊόντων που απαιτούν χαμηλές θερμοκρασίες, όπως τρόφιμα, φάρμακα ή βιολογικά δείγματα (Zhang et al., 2023).

Η αλυσίδα ψύξης στην κατάψυξη έχει ως στόχο να διατηρήσει τη χαμηλή θερμοκρασία των προϊόντων από την αρχική παραγωγή τους έως τον τελικό καταναλωτή. Αυτό επιτυγχάνεται με τη χρήση εξειδικευμένων ψυκτικών συστημάτων, ψυγείων, καταψυκτών, ψυκτικών οχημάτων και υποδομών αποθήκευσης που διατηρούν τις προσιτές θερμοκρασίες.

Η αλυσίδα ψύξης είναι ζωτικής σημασίας για τη διατήρηση της ποιότητας, της ασφάλειας των προϊόντων κατά την κατάψυξη. Κρίσιμες παράμετροι, όπως η θερμοκρασία, ο χρόνος, η συσκευασία και οι συνθήκες μεταφοράς, παρακολουθούνται σταθερά για να αποφευχθεί βακτηριακή ανάπτυξη, η απώλεια θρεπτικών ουσιών (Mercier Samuel et al., 2017).

Οι επιχειρήσεις που λειτουργούν στον τομέα της κατάψυξης πρέπει να τηρούν αυστηρές πρακτικές διαχείρισης και πρωτοκόλλα για να εξασφαλίσουν τη συνέχεια της αλυσίδας ψύξης. Αυτό περιλαμβάνει την επιλογή και την εκπαίδευση εξειδικευμένου προσωπικού, τη χρήση κατάλληλου εξοπλισμού και την τήρηση αυστηρών πρωτοκόλλων για τη ρύθμιση και την παρακολούθηση της θερμοκρασίας.

Συνολικά, η αλυσίδα διακίνησης στην κατάψυξη αποτελεί ένα κρίσιμο σύστημα που εξασφαλίζει την ασφάλεια και την ποιότητα των κατεψυγμένων προϊόντων καθ' όλη τη διάρκεια της αλυσίδας τους, από την παραγωγή έως την κατανάλωση (Mercier Samuel et al., 2017; Zhang et al., 2023).

2.5 Προ-επεξεργασίες κατάψυξης

Η παρουσία νερού κατά την κατάψυξη προκαλεί τη ρήξη των κυττάρων και επιταχύνει τις αντιδράσεις υποβάθμισης της ποιότητας των τροφίμων. Επιπλέον, συμμετέχει στις αντιδράσεις αυτές με αποτέλεσμα την παραγωγή δυσάρεστων οσμών και την αλλοίωση του χρώματος λόγω ενζυμικών και μη δράσεων. Για την αντιμετώπιση ή τον περιορισμό αυτών των προβλημάτων, τα προς κατάψυξη αντικείμενα υποβάλλονται σε προ-επεξεργασία με σκοπό την διακοπή των αντιδράσεων υποβάθμισης και την μείωση της περιεκτικότητάς τους σε νερό. Η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη προσέγγιση προ-επεξεργασίας, ειδικά για φυτικούς ιστούς, είναι το ζεμάτισμα. Ωστόσο, έχει υπάρξει κάποιο ενδιαφέρον για τεχνικές αφυδάτωσης ή ξήρανσης που μειώνουν τη συγκέντρωση νερού στο μέσο (Kennedy, 2003).

2.5.1 Ζεμάτισμα

Μία θερμική κατεργασία πριν από την κατάψυξη, γνωστή ως "μπλανσάρισμα", λεύκανση ή ζεμάτισμα" έχει ως κύριο σκοπό να αδρανοποιήσει ένζυμα που είναι υπεύθυνα για επιβλαβείς αλλαγές στην οργανοληπτική ποιότητα. Κατά τη διάρκεια του ζεματίσματος, δηλαδή κατά την έκθεση του τροφίμου σε ζεστό ή βραστό νερό, αδρανοποιούνται τα μεταβολικά ένζυμα που συμβάλλουν στην μεταβολή της ποιότητας των τροφίμων. Επιπλέον, η διαδικασία θέρμανσης συμβάλλει στον καθαρισμό του τροφίμου από υπολείμματα εντομοκτόνων και στη μείωση των μικροοργανισμών που έχουν αναπτυχθεί στην επιφάνεια του (Fellows P.J., 2000b). Επιπλέον, συμβάλλει στη διατήρηση της θρεπτικής αξίας του τροφίμου, ιδίως για θρεπτικές ουσίες, όπως η βιταμίνη C, οι οποίες είναι ιδιαίτερα ευαίσθητες. Τέλος δρα και ως προστασία του φυσικού χρώματος του τροφίμου, αφού απενεργοποιούνται τα ένζυμα και έτσι δεν παρατηρείται το ενζυμικό μαύρισμα και περιορίζει την παραγωγή αερίων και άλλων πτητικών ουσιών που προκαλούν δυσοσμία, οι οποίες μπορεί να έχουν σχηματιστεί κατά το χρονικό διάστημα μεταξύ της συγκομιδής και της επεξεργασίας (Berry M. et al., 2008; Fellows P.J., 2000b; Zaritzky, 2008).

Ωστόσο, δεδομένου ότι το ζεμάτισμα είναι μια θερμική επεξεργασία, πρέπει να ρυθμίζονται με προσοχή οι συνθήκες υπό τις οποίες πραγματοποιείται (χρόνος ζεματίσματος, θερμοκρασία κ.α.), καθώς υπάρχουν επιζήμιες επιπτώσεις, όπως η αλλοίωση των φυτικών ιστών και η επακόλουθη αλλαγή της υφής, η διαλυτοποίηση και η καταστροφή των θρεπτικών συστατικών και των βιταμινών στο μέσο ζεματίσματος, απώλεια βάρους και αλλαγές στο χρώμα, με αποτέλεσμα την ποιοτική υποβάθμιση. Συνήθως το ζεμάτισμα εφαρμόζεται στους 85-100°C με βραστό νερό για 1-10 λεπτά ανάλογα με το είδος και το μέγεθος του τροφίμου που χρησιμοποιείται. Οι συνθήκες επιλέγονται με τέτοιο τρόπο ώστε να αδρανοποιηθούν τα ένζυμα αλλά και να μην παρατηρηθεί ταυτόχρονη αλλοίωση της ποιότητας και της θρεπτικής αξία του τροφίμου (Berry M. et al., 2008; Silva L.M. Christina et al., 2008).

Στο κομμάτι της προεπεξεργασίας, οι πιο ελκυστικές είναι οι μη θερμικές διεργασίες για να αποφευχθούν οι αρνητικές επιπτώσεις στην ποιότητα των τροφίμων. Στόχος των μη θερμικών μεθόδων επεξεργασίας είναι η διατήρηση της ποιότητας και της θρεπτικής αξίας του τροφίμου και η παραγωγή ασφαλών και μη ποιοτικά υποβαθμισμένων προϊόντων (Silva L.M. Christina et al., 2008).

2.5.2 Αφυδάτωση

Το νερό, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, είναι ένας από τους σημαντικότερους παράγοντες στη αλλοίωση των τροφίμων, επομένως με την αφυδάτωση αφαιρείται μέρος αυτού που περιέχεται στα φρούτα και τα λαχανικά, γεγονός που συμβάλλει στην διατήρηση της δομής. Τα επιθυμητά χαρακτηριστικά που σχετίζονται με τα λαχανικά και τα φρούτα είναι το χρώμα, το άρωμα, η υφή τα οποία είναι άμεσα συνδεδεμένα με τα φρέσκα λαχανικά και φρούτα για αυτό και η κατάψυξη αυτών των προϊόντων επηρεάζει αρνητικά τα χαρακτηριστικά που αναφέρθηκαν παραπάνω (Sagar & Suresh Kumar, 2010). Ωστόσο, γίνεται προσπάθεια αποφυγής αυτών των αρνητικών επιπτώσεων της κατάψυξης με εφαρμογή νέων μεθόδων οι οποίες έχουν στόχο την βελτίωση της ποιότητας των τροφίμων. Η αφυδάτωση είναι μία τέτοια μέθοδος πριν από την κατάψυξη. Στην ενότητα της αφυδάτωσης περιλαμβάνεται και η ωσμωτική αφυδάτωση, αποτελεί ωστόσο εξαίρεση του γενικού μηχανισμού της αφυδάτωσης (Ταούκης Π. & Ωραιοπούλου Β., 2009b). Ο μηχανισμός της ωσμωτικής αφυδάτωσης βασίζεται στην βύθιση του τρόφιμου σε διάλυμα υψηλής συγκέντρωσης αλάτων ή σακχάρων (ή και μίγματος αυτών, tertiary solutions) και η κινητήρια δύναμη της μεταφοράς υγρασίας είναι η διαφορά ωσμωτικής πίεσης. Περαιτέρω ανάλυση της συγκεκριμένης τεχνικής θα γίνει σε επόμενο κεφάλαιο καθώς η μέθοδος αυτή χρησιμοποιήθηκε στην συγκεκριμένη διπλωματική εργασία (Ταούκης Π. & Ωραιοπούλου Β., 2009a, 2009b).

Ως βασικό στόχο η αφυδάτωση έχει την επέκταση της διάρκειας ζωής του τρόφιμου μέσω της μείωσης της ενεργότητας νερού. Η ίδια περιλαμβάνει ταυτόχρονη εφαρμογή θερμότητας και απομάκρυνση νερού και η ξήρανση είναι μια από τις πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες μεθόδους με ρεύμα αέρα. Οι σήραγγες ξήρανσης και οι θάλαμοι ξήρανσης είναι κάποια μέσα αφυδάτωσης που χρησιμοποιούνται αλλά κυρίως σε τρόφιμα στερεής μορφής. Επιπλέον, υπάρχουν τα ξηραντήρια πνευματικής μεταφοράς και ρευστοποιημένης κλίνης για τρόφιμα σε μορφή κόκκων, νιφάδων ή σκόνης. Μια άλλη μέθοδος ξήρανσης είναι η ξήρανση με κατάψυξη ή η λυοφιλίωση. Οι ξηραντήρες τυμπάνου και ψεκασμού χρησιμοποιούνται για τα υγρά κυρίως τρόφιμα (Ταούκης Π. & Ωραιοπούλου Β., 2009c).

Η αφυδάτωση ως μέθοδος προ-επεξεργασίας πριν την κατάψυξη παρουσιάζει πολλά πλεονεκτήματα. Πιο συγκεκριμένα, η ενεργότητα νερού μειώνεται και έχει ως αποτέλεσμα να περιορίζεται κατά πολύ η κατανάλωση ενέργειας που απαιτείται για την κατάψυξη. Κατά την απόψυξη επίσης δεν παρατηρείται μεγάλη απώλεια υγρών συνεπώς ούτε θρεπτικών συστατικών. Η ποιότητα και τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του τρόφιμου όπως η γεύση, το χρώμα και η υφή διατηρούνται, καθώς δεν πραγματοποιούνται αντιδράσεις ποιοτικής

υποβάθμισης λόγω απουσίας σημαντικής ποσότητας νερού (Huxsoll C.C., 1982; Kennedy, 2003; Lazar M.E, 1968).

2.6 Βιομηχανική εφαρμογή

Η διεργασία της κατάψυξης έχει ευρεία εφαρμογή στην βιομηχανία τροφίμων, καθώς είναι μία μέθοδος διατήρησης τροφίμων που μπορεί να προσφέρει ένα ισορροπημένο τρόφιμο με υψηλό βαθμό ασφάλειας, θρεπτικής αξίας και διατήρησης των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών του. Ωστόσο, η διατροφική ποιότητα αποτελεί αντικείμενο αυξανόμενης ανησυχίας για τους καταναλωτές και η πρόκληση για τη βιομηχανία κατεψυγμένων τροφίμων είναι να μεγιστοποιήσει τη διατήρηση των θρεπτικών συστατικών χωρίς να διακυβεύεται η μικροβιολογική ασφάλεια (Berry M. et al., 2008; Λάτσα Μαρίνα, 2002).

Υπάρχουν τάσεις για βελτίωση των μεθόδων κατάψυξης, όχι μόνο για την ταχύτερη κατάψυξη των τροφίμων αλλά και για την μείωση του κόστους της διεργασίας. Για να συμβεί αυτό πρέπει να οριστούν με ακρίβεια οι απαιτήσεις όπως η θερμοκρασία, ο ρυθμός κατάψυξης και η διάρκεια ζωής του τροφίμου, για την αποτελεσματική λειτουργία του εργοστασίου. Εξίσου σημαντικός στόχος των νέων μεθόδων που δοκιμάζονται είναι ο έλεγχος των πάγο-κρυστάλλων που αναπτύσσονται κατά την διάρκεια της κατάψυξης, αφού είναι ο κύριος παράγοντας υποβάθμισης της ποιότητας των κατεψυγμένων τροφίμων (Silva L.M. Christina et al., 2008).

2.7 Νέες μέθοδοι κατάψυξης

Κρυογονική κατάψυξη: Η υπέρψυξη αναφέρεται στο φαινόμενο κατά το οποίο μία ουσία ψύχεται κάτω από τη συνήθη θερμοκρασία πήξης της χωρίς να προχωρήσει σε μία φάση μετάβασης σε στερεά κατάσταση. Η υπέρψυξη παρατηρείται συχνά σε διάφορα υγρά, ιδίως σε καθαρές ουσίες με υψηλή καθαρότητα. Είναι σημαντικό να αποτρέπονται οποιεσδήποτε τοποθεσίες νουκλεοποίησης ή ακαθαρσίες που θα μπορούσαν να ξεκινήσουν την διαδικασία της κρυσταλλοποίησης. Η κρυογονική κατάψυξη περιλαμβάνει τη χρήση εξαιρετικά χαμηλών θερμοκρασιών που επιτυγχάνονται με τη χρήση κρυογονικών αερίων, όπως το υγρό άζωτο ή το διοξείδιο του άνθρακα. Αυτή η διαδικασία ταχείας κατάψυξης συμβάλλει στην ελαχιστοποίηση του σχηματισμού κρυστάλλων πάγου, διατηρώντας την υφή και την ποιότητα του κατεψυγμένου τροφίμου. Η κρυογονική κατάψυξη είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για ευαίσθητα τρόφιμα, όπως φρούτα, λαχανικά και θαλασσινά (George R.M., 1993).

Κατάψυξη υπό υψηλή πίεση: Η κατάψυξη υπό υψηλή πίεση (HPF) είναι μια τεχνική που περιλαμβάνει την υποβολή των τροφίμων σε υψηλές πιέσεις (συνήθως πάνω από 100 MPa) με ταυτόχρονη κατάψυξη. Η μέθοδος αυτή έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό μικρότερων παγοκρυστάλλων, γεγονός που συμβάλλει στη διατήρηση της υφής και της γεύσης του κατεψυγμένου τροφίμου. Η HPF χρησιμοποιείται συνήθως για κρέας, θαλασσινά και προσυσκευασμένα γεύματα (Studer Daniel et al., 2008).

Κατάψυξη με ηλεκτρική υποβοήθηση: Η κατάψυξη με ηλεκτρική υποβοήθηση (EAF) είναι μια σχετικά νέα τεχνική που συνδυάζει τις παραδοσιακές μεθόδους κατάψυξης με την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου. Με την εφαρμογή ηλεκτρικού ρεύματος στο τρόφιμο, η EAF προωθεί ταχύτερη και πιο ομοιόμορφη κατάψυξη, με αποτέλεσμα τη βελτίωση της ποιότητας και τη μείωση των χρόνων επεξεργασίας. Η τεχνική αυτή έχει εφαρμοστεί σε διάφορα τρόφιμα, όπως φρούτα, λαχανικά και κρέας (Ekezie F.G. Chizoba et al., 2017).

Κατάψυξη με μαγνητικό πεδίο: Η κατάψυξη μαγνητικού πεδίου (MFF) είναι μια νέα τεχνική κατάψυξης που χρησιμοποιεί μαγνητικά πεδία για την πρόκληση πυρηνοποίησης πάγου και τον έλεγχο του σχηματισμού παγοκρυστάλλων κατά την κατάψυξη. Με την εφαρμογή μαγνητικού πεδίου στο τρόφιμο, η MFF μπορεί να παράγει μικρότερους παγοκρυστάλλους και να βελτιώσει τη συνολική ποιότητα των κατεψυγμένων προϊόντων. Η MFF έχει βρεθεί ότι συμβάλλει στη διατήρηση της ποιότητας των φρούτων, των λαχανικών και των γαλακτοκομικών προϊόντων (Kaur Maninder & Kumar Mahesh, 2020).

Κεφάλαιο 3: Ωσμωτική Αφυδάτωση

3.1 Ωσμωτική Αφυδάτωση Φυτικών Ιστών

Το νερό αποτελεί ένα πολύ σημαντικό συστατικό για όλα τα τρόφιμα, ειδικότερα για τα φρούτα και τα λαχανικά τα οποία αποτελούνται κυρίως από νερό. Η σταθερότητα του τρόφιμου και η ανάπτυξη μικροοργανισμών όμως εξαρτάται από την ενεργότητα νερού του τρόφιμου και όχι από την συνολική ποσότητα που περιέχει αυτό σε νερό (Ahmed et al., 2016). Η ενεργότητα νερού αναφέρεται στο μέτρο της διαθέσιμης ελεύθερης υγρασίας για μικροβιακές και χημικές αντιδράσεις στο εσωτερικό του τρόφιμου και είναι αδιάστατη τιμή που κυμαίνεται από 0 έως 1, όπου το καθαρό νερό έχει τιμή ενεργότητας νερού 1 ενώ τα ξηρά υλικά που είναι τελείως απαλλαγμένα από υγρασία έχουν τιμή ενεργότητας νερού 0. Οι υψηλές τιμές ενεργότητας νερού σε φρούτα και λαχανικά μπορούν να προκαλέσουν προβλήματα κατά την αποθήκευση τους στην κατάψυξη με βασικότερα από αυτά να είναι η ανάπτυξη μικροοργανισμών και η υποβάθμιση του όσον αφορά στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του. Για αυτόν τον λόγο γίνονται διαρκώς προσπάθειες για την εύρεση της αποδοτικά καλύτερης προ-επεξεργασίας και απομάκρυνσης νερού του τρόφιμου πριν την κατάψυξη (Rahman M.S., 2007).

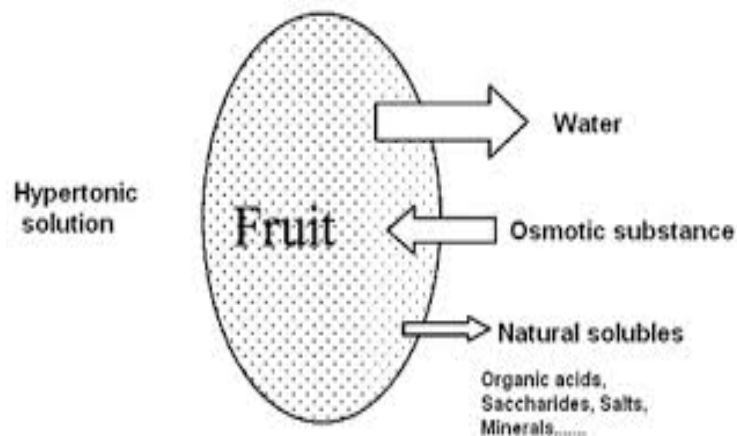
Η αφυδάτωση αποτελεί μια ευρέως διαδεδομένη τεχνική μείωσης της υγρασίας και παραγωγής σταθερών τελικών προϊόντων με υψηλούς χρόνους ζωής και εφαρμόζεται κυρίως στα φρούτα και λαχανικά. Οι θερμικές μέθοδοι έχουν αδιαμφισβήτητα πλεονεκτήματα ως προς την απομάκρυνση νερού και την μείωση της ενεργότητας, όμως προκαλούν την υποβάθμιση των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών και των θρεπτικών συστατικών του υπό επεξεργασία τρόφιμου (Fellows P.J., 2000b)

Η διαδικασία της ωσμωτικής αφυδάτωσης είναι μία μη θερμική μέθοδος μείωσης της περιεκτικότητας του νερού σε τρόφιμα, η οποία ερευνάται τα τελευταία χρόνια με σκοπό την παραγωγή αφυδατωμένων προϊόντων με βελτιωμένα διατροφικά και ποιοτικά χαρακτηριστικά. Ως βασικό στόχο έχει την ελάττωση της ενεργότητας του νερού στο τρόφιμο και την δράση των ενζύμων έτσι ώστε να περιοριστεί η ανάπτυξη μικροοργανισμών και να αυξηθεί η διάρκεια ζωής (Rahman M.S., 2007).

3.2 Μηχανισμός ωσμωτικής αφυδάτωσης

Η ωσμωτική αφυδάτωση είναι μία διαδικασία που περιλαμβάνει την αφαίρεση νερού από ένα προϊόν με την εμβάπτιση του σε ένα υπερτονικό διάλυμα, δηλαδή υψηλής συγκέντρωσης σε σάκχαρα ή άλατα. Η κινητήρια δύναμη για την απομάκρυνση του νερού είναι η διαφορά της ωσμωτικής πίεσης, η οποία δημιουργείται λόγω της διαφοράς συγκέντρωσης ανάμεσα στο διάλυμα και στο τρόφιμο. Βασική προϋπόθεση της διεργασίας είναι πως κατά την διάρκειά της, η ενεργότητα του ωσμωτικού διαλύματος να παραμένει σημαντικά μικρότερη από εκείνη του τροφίμου. Παρατηρείται επίσης πως καθώς απομακρύνεται νερό από το τρόφιμο, υπάρχει ταυτόχρονη μεταφορά διαλύματος στο εσωτερικό του και απομάκρυνση κάποιων συστατικών του. Πέρα από τις δύο αυτές ροές, του νερού και των στερεών, υπάρχει και μία άλλη, μικρότερης σημασίας ροή που αφορά στη μεταφορά διάφορων διαλυτών στερεών του τροφίμου όπως βιταμίνες, σάκχαρα και οξέα προς το ωσμωτικό διάλυμα (Lazarides Harris.N. et al., 1997; Talens P. et al., 2003).

Τα φαινόμενα μεταφοράς που λαμβάνουν μέρος κατά την διάρκεια της ωσμωτικής αφυδάτωσης παρουσιάζονται στο παρακάτω σχήμα:



Σχήμα 2: Φαινόμενα μεταφοράς μάζας κατά τη διάρκεια ωσμωτικής αφυδάτωσης

Η απομάκρυνση του νερού κατά την ωσμωτική αφυδάτωση πραγματοποιείται μέσω διάχυσης και τριχοειδούς ροής ενώ η μεταφορά διαλύτη και διαλυμένων ουσιών γίνεται μόνο με διάχυση. Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω η κινητήρια δύναμη για τα φαινόμενα μεταφοράς που λαμβάνουν χώρα είναι η διαφορά της ωσμωτικής πίεσης μεταξύ του ωσμωτικού διαλύματος και του ενδοκυττάριου υγρού. Ανάλογα με τα συστατικά που προστίθενται στο ωσμωτικό διάλυμα

και τον χρόνο που διαρκεί η διαδικασία της ώσμωσης μπορεί να μειωθεί η ενεργότητα του νερού στο επιθυμητό σημείο, αλλά και να βελτιωθεί το τρόφιμο ως προς την θρεπτική του αξία και τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά (Barbosa-Cánovas V. Gustavo & Vega-Mercado Humberto, 1996; Kennedy, 2003). Η απομάκρυνση του νερού κατά την διαδικασία της ωσμωτικής αφυδάτωσης μπορεί να χωριστεί σε δύο χρονικές περιόδους. Η αρχική περίοδος (περίπου 2 ώρες), κατά την οποία παρατηρείται υψηλός ρυθμός απομάκρυνσης της υγρασίας από το τρόφιμο και η δεύτερη περίοδος (2-6 ώρες) κατά την οποία μειώνεται ο ρυθμός απομάκρυνσης της υγρασίας. Το ίδιο φαινόμενο παρατηρείται και στην πρόσληψη στερεών σε μικρότερο βαθμό και μεγαλύτερο χρόνο. Επίσης είναι επιθυμητό ο ρυθμός αποβολής νερού να είναι μεγαλύτερος από τον ρυθμό πρόσληψης στερεών. Είναι σημαντικό η πρόσληψη στερεών να είναι περιορισμένη καθώς μπορεί να επηρεάσει αρνητικά κάποια οργανοληπτικά χαρακτηριστικά (Azoubel Patricia Moreira & Murr Fernanda Elizabeth Xidieh, 2004).

Έχουν διενεργηθεί πολλές μελέτες (Δεύτερος Νόμος του Fick, Μοντέλο Crank, Μοντέλο Page, Μοντέλο Peleg) (Azoubel Patricia Moreira & Murr Fernanda Elizabeth Xidieh, 2004) για να αναλυθεί η κινητική των αντίθετων ροών στην ωσμωτική αφυδάτωση. Η κινητική της μεταφοράς μάζας επηρεάζεται άμεσα από την θερμοκρασία, τον χρόνο επεξεργασίας την σύνθεση και την συγκέντρωση του ωσμωτικού διαλύματος ως προς τα σάκχαρα ή τα άλατα. Τα δύο βασικά μεγέθη που περιγράφουν την ωσμωτική αφυδάτωση είναι η απώλεια νερού (Water Loss) και η συνολική πρόσληψη στερεών (Solid Gain). Αυτές οι ποσότητες υπολογίζονται με βάση τις ακόλουθες σχέσεις:

$$WL = \frac{(M_0 - m_0) - (M - m)}{m_0} \quad (\text{εξ. 1})$$

$$SG = \frac{m - m_0}{m_0} \quad (\text{εξ. 2})$$

Όπου M_0 το αρχικό βάρος του δείγματος πριν την ωσμωτική αφυδάτωση, M το βάρος μετά την ώσμωση, m το ξηρό βάρος του δείγματος μετά την ώσμωση και το m_0 το αρχικό ξηρό βάρος χωρίς την ώσμωση.

Έχει καταβληθεί μεγάλη προσπάθεια για την ανάπτυξη μοντέλων πρόβλεψης της κινητικής της μεταφοράς μάζας κατά την ωσμωτική αφυδάτωση (Osmotic Dehydration, OD) σε ατμοσφαιρική πίεση. Τα εμπειρικά ή ημί-εμπειρικά μοντέλα που έχουν αναπτυχθεί βασίζονται σε δύο προσεγγίσεις, την μακροσκοπική και τη μικροσκοπική θεώρηση. Σύμφωνα με την πρώτη, δεν λαμβάνονται υπόψη οι μηχανισμοί που παρατηρούνται σε κυτταρικό επίπεδο, δηλαδή γίνεται παραδοχή ότι ο ιστός του τροφίμου είναι ομοιογενής. Ανάμεσα στην πληθώρα των μοντέλων, η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος προσέγγισης των φαινομένων μεταφοράς μάζας βασίζεται στον 2^ο νόμο διάχυσης του Fick ο οποίος περιγράφει την διάχυση σε μη μόνιμη κατάσταση. Η εξίσωση που περιγράφει τον μηχανισμό ώσμωσης στη μη μόνιμη κατάσταση είναι (Ochoa-Martínez & Ayala-Arante, 2007):

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2c}{dz^2} \quad (\text{εξ. 3})$$

Όπου C είναι η συγκέντρωση της ουσίας στο τρόφιμο τη χρονική στιγμή t, D ο συντελεστής διάχυσης, z η χαρακτηριστική απόσταση που διαφέρει ανάλογα με την γεωμετρία του υλικού και t είναι ο χρόνος. Η λύση της παραπάνω εξίσωσης μας δίνει τους συντελεστές διάχυσης νερού και στερεών (Azoubel Patricia Moreira & Murr Fernanda Elizabeth Xidieh, 2004; Lazarides Harris.N. et al., 1997).

Πίνακας 4: Βιβλιογραφικές αναφορές σχετικά με την εφαρμογή ωσμωτικής αφυδάτωσης σε φυτικά προϊόντα

Είδος τρόφιμου	Υλικό ωσμωτικού διαλύματος και συγκέντρωση διαλύματος	Θερμοκρασία και χρόνος ωσμωτικής αφυδάτωσης, Αναλογία διαλύματος τρόφιμου	Σχήμα/Μέγεθος δειγμάτων	Περαιτέρω επεξεργασία/μελέτη	Βιβλιογραφική αναφορά
Ανανάς	50, 60, 70 °Brix σακχαρόζη	30,40, 50 °C 1-5h 4:1	Σφαιρίδια, d=9mm		(Jena Sujata & Das H., 2005)
Γκουάβα	65 °Brix σακχαρόζη	30,40,50°C 30-180min 8:1	Αποφλοιωμένα, διάτρητα l=7,8 cm, d=6,7 cm, w=152,0 g	Τροποποιημένη ατμόσφαιρα, ωσμωτική αφυδάτωση, εκτίμηση ποιότητας	(Panadés Gloria et al., 2006)
Πεπόνι	41-60 °Brix σακχαρόζη	25 °C 10:1	Κύλινδροι l=25 mm, d=15 mm	Ωσμωτική αφυδάτωση, Ωσμωτική αφυδάτωση υπό κενό	(Mújica-Paz H. et al., 203 C.E.)
Ασερόλα	30,40,50,60% σακχαρόζη	25-60°C 30-90min 10:1	Ολόκληρα δείγματα	Προ-επεξεργασία, ωσμωτική αφυδάτωση και κατάψυξη	(Gomes Alves Denise et al., 2005)
Καρότο	50 °Brix σακχαρόζη	25°C 5h 25:1	Κύβοι, 10mm ³	Κινητική μελέτη για τα φαινόμενα μεταφοράς	(Kowalska Hanna & Lenart Andrjets, 2001)
Μάνγκο	50 °Brix σακχαρόζη	40°C 0-5h 25:1	Κύλινδροι h=1,5 cm, d=2,0cm	Ζεμάτισμα, Ηλεκτρικά πεδία, Υπερυψηλή υδροστατική πίεση	(Tedjo et al., 2002)

3.3 Παράγοντες που επηρεάζουν την ωσμωτική αφυδάτωση

Η ωσμωτική αφυδάτωση βασίζεται στην επιλεκτική διαπερατότητα των κυτταρικών μεμβρανών, η οποία επιτρέπει την μεταφορά νερού από το τρόφιμο προς το ωσμωτικό διάλυμα, αλλά και διαλυμένων ουσιών από το ωσμωτικό διάλυμα στο εσωτερικό του τροφίμου. Υπάρχουν διάφορες παράμετροι που επηρεάζουν τα αποτελέσματα της διεργασίας της ωσμωτικής αφυδάτωσης, από τις οποίες οι κυριότερες αναλύονται παρακάτω.

3.3.1 Τύπος ωσμωτικού μέσου

Το είδος του ωσμωτικού μέσου επηρεάζει σε σημαντικό βαθμό την διεργασία της ώσμωσης. Στην διεργασία αυτή χρησιμοποιούνται υπερτονικά διαλύματα, δηλαδή διαλύματα με αυξημένη ωσμωτική πίεση, που αποτελούνται κυρίως από άλατα ή/και υδατάνθρακες. Η επιλογή του διαλύματος πρέπει να γίνει με βάση την ικανότητα του ως προς το ρυθμό απώλεια νερού και τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά που προσφέρει στο τρόφιμο. Τα συνηθέστερα ωσμωτικά μέσα που χρησιμοποιούνται είναι η σακχαρόζη για τα φρούτα και το χλωριούχο νάτριο για τα λαχανικά για το κρέας και τα ψάρια. Άλλα ωσμωτικά μέσα που χρησιμοποιούνται είναι η γλυκερόλη, η φρουκτόζη, η λακτόζη, η δεξτρόζη, η μαλτόζη, το ασκορβικό οξύ, το χλωριούχο ασβέστιο και συνδυασμοί αυτών. Ο συνδυασμός των ουσιών μπορεί να βελτιώσει την απόδοση της ωσμωτικής αφυδάτωσης. Επίσης το είδος του ωσμωτικού μέσου επηρεάζει την διάχυση του νερού και των διαλυμένων ουσιών, την εισχώρηση των στερεών από το διάλυμα στο τρόφιμο, τον ρυθμό μεταφοράς μάζας, τον χρόνο επίτευξης της ισορροπίας και τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του τελικού προϊόντος (Barbosa-Cánovas V. Gustavo & Vega-Mercado Humberto, 1996; Genina-Soto et al., 2001; Hawkes & Flink, 1978).

3.3.2 Ιδιότητες ωσμωτικού μέσου

Η ώσμωση επηρεάζεται από τις φυσικοχημικές ιδιότητες των ουσιών που συμμετέχουν σε αυτήν. Η σχέση του μοριακού βάρους του ωσμωτικού διαλύματος με τους ρυθμούς απώλεια νερού και πρόσληψης στερεών κατά την διαδικασία της ωσμωτικής αφυδάτωσης είναι σημαντική. Μόρια υψηλού μοριακού βάρους δυσχεραίνουν τη διείσδυσή τους στο εσωτερικό των κυττάρων και επομένως επιταχύνουν την απώλεια νερού, σε αντίθεση με τα μόρια χαμηλού

μοριακού βάρους που ευνοούν την πρόσληψη στερεών στο τρόφιμο. Αυτό οφείλεται στην χαμηλή τάση ατμών του ωσμωτικού διαλύματος όταν αυτό περιέχει ουσίες με χαμηλά μοριακά βάρη. Στην αρχή της διεργασίας η απώλεια του νερού γίνεται με πιο γρήγορο ρυθμό στην περίπτωση που εμπεριέχονται ουσίες με υψηλά μοριακά βάρη γιατί δεν μπορούν να περάσουν εύκολα με διάχυση στο τρόφιμο και υπερισχύει η μεταφορά νερού από το τρόφιμο στο διάλυμα (Genina-Soto et al., 2001; Lazarides H. et al., 1995).

3.3.3 Συγκέντρωση ωσμωτικού διαλύματος

Η συγκέντρωση του ωσμωτικού μέσου είναι κρίσιμης σημασίας για την διαδικασία της ωσμωτικής αφυδάτωσης καθώς η απώλεια του νερού και ο ρυθμός της ωσμωτικής αφυδάτωσης αυξάνονται με την αύξηση της συγκέντρωσης του ωσμωτικού διαλύματος, ενώ η ενεργότητα του νερού μειώνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης των διαλυμένων ουσιών στο διάλυμα. Επιπλέον, με την αύξηση της συγκέντρωσης του ωσμωτικού διαλύματος σχηματίζεται μία στοιβάδα διαλυμένης ουσίας στην επιφάνεια του τροφίμου, η οποία ενισχύει το φαινόμενο της αφυδάτωσης και περιορίζει την απομάκρυνση των θρεπτικών ουσιών. Αυτό συμβαίνει και με πιο αραιά ωσμωτικά διαλύματα, αλλά όταν περιέχουν διαλυμένες ουσίες με υψηλότερο μοριακό βάρος (Phisut N., 2012; Raoult-Wack A.L., 1994).

3.3.4 Ανάδευση του ωσμωτικού διαλύματος

Η ανάδευση μπορεί να ενισχύσει τη διαδικασία της ωσμωτικής αφυδάτωσης μέσω της μείωσης της αντίστασης στη μεταφορά μάζας και της αύξησης της απώλειας υγρασίας. Σε πρακτικό επίπεδο, αυτό εξυπηρετεί το πρόβλημα της επιπλέον ανάδευση των δειγμάτων λόγω της υψηλής περιεκτικότητας σε σάκχαρα, βοηθώντας στην πλήρη επαφή του τροφίμου με το ωσμωτικό διάλυμα. Επιπλέον, έχει παρατηρηθεί ότι η ανάδευση οδηγεί σε μικρότερους χρόνους επεξεργασίας για να επιτευχθεί η επιθυμητή τιμή υγρασίας στο προϊόν. Βέβαια σε βιομηχανικό επίπεδο η ανάδευση θα είναι ένα επιπλέον κόστος και υπάρχει ο κίνδυνος να τραυματιστεί το τρόφιμο το οποίο υπόκειται στην διεργασία (Phisut N., 2012).

3.3.5 Θερμοκρασία του ωσμωτικού διαλύματος

Η θερμοκρασία επηρεάζει άμεσα τον ρυθμό της ωσμωτικής αφυδάτωσης θεωρείται ο πιο σημαντικός παράγοντας της διεργασίας και επιδρά στην κινητική απώλειας νερού και της πρόσληψης στερεών (Barbosa-Cánovas V. Gustavo & Vega-Mercado Humberto, 1996). Πιο συγκεκριμένα, η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε αύξηση της απώλειας υγρασίας μέσω της διάχυσης του νερού μέσω της κυτταρικής μεμβράνης. Αυτό συμβαίνει καθώς η διάχυση του νερού μέσω της κυτταρικής μεμβράνης γίνεται πιο εύκολα σε σχέση με αυτή των διαλυμένων ουσιών. Ωστόσο σε θερμοκρασίες πάνω από 50°C, παρατηρείται αύξηση της πρόσληψης στερεών, λόγω της επίδρασης της θερμοκρασίας στη διαπερατότητα της κυτταρικής μεμβράνης. Σε αυξημένες θερμοκρασίες όμως αυξάνεται η πιθανότητα του φαινομένου της υποβάθμισης της ποιότητας του τροφίμου. Έτσι η βέλτιστη θερμοκρασία που θα επιλεγεί για την ωσμωτική αφυδάτωση γίνεται και με βάση το είδος του τροφίμου (Lazar M.E, 1968; Rahman M.S., 2007).

3.3.6 Αναλογία μάζας τροφίμου ως προς το ωσμωτικό διάλυμα

Η αναλογία τροφίμου : ωσμωτικού διαλύματος είναι ένας σημαντικός παράγοντας στον έλεγχο της διεργασίας, καθώς επιδρά στην πρόσληψη στερεών και στην απώλεια νερού αυξάνοντας τους αντίστοιχους ρυθμούς. Η μεγάλη αναλογία των δύο έχει ως αποτέλεσμα την αμελητέα αραιώση του διαλύματος, δηλαδή δεν παρατηρείται σημαντική μείωση της ωσμωτικής πίεσης. Με την αύξηση της συγκέντρωσης του ωσμωτικού διαλύματος σε σχέση με τη συγκέντρωση του τροφίμου, παρατηρείται αύξηση τόσο στη μεταφορά νερού από το τρόφιμο προς το διάλυμα όσο και στη μεταφορά στερεών ουσιών από το διάλυμα προς το τρόφιμο. Μετά από κάποια συγκεκριμένη αναλογία δεν παρατηρείται κάποια αλλαγή στα φαινόμενα μεταφοράς μάζας και στους ρυθμούς. Οι συνήθεις αναλογίες τροφίμου προς το ωσμωτικό διάλυμα είναι 1:3 και 1:5 (Lazarides Harris.N. et al., 1997; Rahman M.S., 2007).

3.3.7 Κατεργασίες πριν την ωσμωτική αφυδάτωση

Οι κατεργασίες πριν την ωσμωτική αφυδάτωση εφαρμόζονται συχνά και επηρεάζουν άμεσα το ρυθμό μεταφοράς μάζας. Τα παλμικά ηλεκτρικά πεδία (Pulsed Electric Fields, PEF), οι υπέρηχοι

(Ultrasound), τα μικροκύματα και η υπερύψηλη υδροστατική πίεση (High Hydrostatic Pressure), και η εφαρμογή κενού συμβάλλουν στην αύξηση των ρυθμών μεταφοράς μάζας και την επιτάχυνση της διεργασίας. Είναι προφανές πως κάθε κατεργασία πριν την ώσμωση δρα διαφορετικά στο τρόφιμο. Η εφαρμογή κενού είναι προτιμότερη σε τρόφιμα με υψηλό πορώδες καθώς διευκολύνεται η μεταφορά νερού έξω από το τρόφιμο. Με την εφαρμογή παλμικών ηλεκτρικών πεδίων αυξάνεται η διαπερατότητα της κυτταρικής μεμβράνης μέσω αποσύνθεσης και μείωσης σκληρότητας του ιστού. Αντίστοιχη επίδραση στο τρόφιμο έχει και η εφαρμογή της υψηλής υδροστατικής πίεσης, δηλαδή αύξηση της διαπερατότητας και κατ' επέκταση αύξηση των ρυθμών μεταφοράς μάζας (Fito P. & Chiralt A., 1995; Rahman M.S., 2007).

3.3.8 Γεωμετρία του δείγματος

Η γεωμετρία του δείγματος επηρεάζει σημαντικά την ωσμωτική αφυδάτωση, καθώς τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας συνδέονται άμεσα με την επιφάνεια τρόφιμου που είναι βυθισμένη στο διάλυμα. Η μεταφορά μάζας ενισχύεται με την μείωση του πάχους του τρόφιμου. Αν στο ίδιο φρούτο, με διαφορετικό σχήμα και πάχος, εφαρμοστεί ωσμωτική αφυδάτωση στις ίδιες συνθήκες τότε μπορεί να παρατηρηθεί ότι τα τελικά προϊόντα θα διαφέρουν ως προς τα χαρακτηριστικά τους (Rahman M.S., 2007).

3.4 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα ωσμωτικής αφυδάτωσης

Η κατεργασία τρόφιμων με ωσμωτική αφυδάτωση παρουσιάζει πολλά πλεονεκτήματα τα οποία την καθιστούν εφικτή σε βιομηχανικό επίπεδο. Κάποια από τα κυριότερα παρουσιάζονται παρακάτω.

Εξοικονόμηση ενέργειας

Η ωσμωτική αφυδάτωση απαιτεί λιγότερη ενέργεια σε σύγκριση με άλλες μεθόδους αφυδάτωσης όπως η ξήρανση με θερμό αέρα ή υπό κενό. Η κατάψυξη τροφίμων απαιτεί μεγάλη κατανάλωση ενέργειας, πόσο μάλλον όταν η περιεκτικότητά τους σε νερό είναι μεγάλη. Με την ωσμωτική αφυδάτωση επιτυγχάνεται η μείωση της ενεργότητας νερού και της υγρασίας του

τρόφιμου, με αποτέλεσμα να εξοικονομούνται μεγάλα ποσά ενέργειας (Huxsoll C.C., 1982; Rahman M.S., 2007).

Ποιοτική αναβάθμιση τροφίμου

Η ωσμωτική αφυδάτωση βοηθά στην διατήρηση και την βελτίωση των χαρακτηριστικών του τροφίμου. Πιο συγκεκριμένα βελτιώνεται η γεύση, η υφή, το χρώμα και η οσμή του τροφίμου και ελαχιστοποιείται επίσης η επίδραση της θερμοκρασίας στα παραπάνω καθώς το τρόφιμο δεν εκτίθεται σε υψηλές θερμοκρασίες. Χάρη στην υψηλή συγκέντρωση σε σάκχαρα που καλύπτουν το τρόφιμο, αποτρέπεται και το ενζυμικό μαύρισμα (Rahman M.S., 2007; Torreggiani Danila & Bertolo Gianni, 2001).

Μείωση κόστους διανομής και συσκευασίας και αποθήκευση

Με τη μείωση της περιεκτικότητας σε νερό των τροφίμων μέσω της ωσμωτικής αφυδάτωσης, επιτυγχάνονται αρκετά οφέλη. Καταρχήν, η μειωμένη περιεκτικότητα σε νερό μειώνει το βάρος του προϊόντος, με αποτέλεσμα μειωμένες δαπάνες μεταφοράς. Αυτό είναι ειδικά ευεργετικό για τη μεταφορά ογκωδών ή ευπαθών προϊόντων, όπως φρούτα και λαχανικά, τα οποία συχνά μεταφέρονται σε μεγάλες αποστάσεις. Το μειωμένο βάρος μειώνει την κατανάλωση καυσίμων και τις δαπάνες μεταφοράς (Torreggiani, 1993).

Επιπλέον, η ωσμωτική αφυδάτωση μπορεί να βοηθήσει στη μείωση των δαπανών συσκευασίας. Καθώς τα προϊόντα που έχουν υποστεί ωσμωτική αφυδάτωση έχουν χαμηλότερη ενεργότητα νερού, μπορούν να συσκευαστούν σε μικρότερα και πιο συμπαγή δοχεία ή συσκευασίες, μειώνοντας την ποσότητα του υλικού συσκευασίας που απαιτείται. Αυτό όχι μόνο εξοικονομεί σε δαπάνες συσκευασίας, αλλά μειώνει επίσης το περιβαλλοντικό αποτύπωμα που συνδέεται με τα απόβλητα συσκευασίας.

Συνολικά, η ωσμωτική αφυδάτωση αποτελεί μια οικονομική μέθοδο για τη μείωση των δαπανών διανομής, συσκευασίας και αποθήκευσης στη βιομηχανία τροφίμων. Με την αφαίρεση νερού από τα τρόφιμα, επιτρέπει ελαφρύτερη και πιο συμπαγή συσκευασία, μειώνοντας τις δαπάνες μεταφοράς και συσκευασίας. Επιπλέον, η διατήρηση των προϊόντων γίνεται ευνοϊκότερη, καθώς μειώνεται η περιεκτικότητα νερού και αυξάνεται η διάρκεια ζωής. Αυτή η διαδικασία είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για ευπαθή προϊόντα, βοηθώντας στην ελαχιστοποίηση των απωλειών και την αύξηση της κερδοφορίας για τους παραγωγούς και διανομείς τροφίμων (Rahman M.S., 2007).

Παρά τα πολυάριθμα πλεονεκτήματα της ωσμωτικής αφυδάτωσης, η βιομηχανία τροφίμων δεν έχει εφαρμόσει ευρέως τη μέθοδο αυτή καθώς υπάρχουν προβλήματα τα οποία πρέπει να αντιμετωπιστούν. Τα κυριότερα από αυτά περιγράφονται παρακάτω.

Έλεγχος διεργασίας και σχεδιασμός

Οι κύριες έρευνες που έχουν διεξαχθεί για την διεργασία της ώσμωσης αφορούν τα ποιοτικά χαρακτηριστικά και όχι στα ποσοτικά, τα οποία είναι εξίσου σημαντικά για την βιομηχανία. Τα φρούτα και τα λαχανικά έχουν την τάση να επιπλέουν στο ωσμωτικό διάλυμα λόγω της υψηλότερης πυκνότητάς τους (Yadav & Singh, 2014). Η αύξηση ιξώδους του ωσμωτικού διαλύματος δημιουργεί αντίσταση στη μεταφορά νερού, με αποτέλεσμα το διάλυμα να προσκολλάται στην επιφάνεια του τροφίμου. Ως εκ τούτου, είναι δυνατό να προκληθεί καταστροφή του τροφίμου λόγω της ροής του ωσμωτικού διαλύματος σε μια συνεχή διεργασία είτε λόγω της μηχανικής ανάδευσης σε μια διεργασία διαλείποντος έργου. Οι παράγοντες που επηρεάζουν την ολοκλήρωση της ωσμωτικής διαδικασίας είναι η καταστροφή των κυττάρων, η αλλοίωση της γεύσης λόγω της μεγαλύτερης χρονικής διάρκειας της διεργασίας και η επαναχρησιμοποίηση του ωσμωτικού διαλύματος. Επομένως, πρέπει να δοθεί ιδιαίτερη προσοχή στη συσκευασία του προϊόντος ώστε να εξασφαλιστεί ότι ο καταναλωτής θα λάβει ένα ασφαλές τρόφιμο (Rahman M.S., 2007).

Ποιοτικά χαρακτηριστικά προϊόντος

Ένα από τα κύρια αρνητικά στοιχεία της ωσμωτικής αφυδάτωσης είναι η πιθανότητα να επηρεάσει τη γλυκύτητα και την αλμυρότητα του τροφίμου, ανάλογα με το διάλυμα που χρησιμοποιείται, και αυτό δεν είναι επιθυμητό από πλευράς καταναλωτή. Αυτό το πρόβλημα μπορεί να αντιμετωπιστεί με τον έλεγχο της σύστασης του ωσμωτικού μέσου και της διάχυσης των συστατικών του διαλύματος στο τρόφιμο καθώς και με τη βελτιστοποίηση της διαδικασίας, προκειμένου να βελτιωθούν τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του προϊόντος. Επιπλέον, υπάρχουν πρόσθετα που μπορούν να χρησιμοποιηθούν κατά την ωσμωτική διαδικασία για την αντιμετώπιση της ανάπτυξης μικροοργανισμών και άλλων ανεπιθύμητων συνεπειών, όπως η υγρασία κατά την απομάκρυνση του νερού από το προϊόν. Επομένως, απαιτείται έλεγχος της μικροβιολογικής και οργανοληπτικής ποιότητας του προϊόντος, προκειμένου να διασφαλιστεί η

επιτυχής διεξαγωγή της διαδικασίας (Rahman M.S., 2007; Torreggiani Danila & Bertolo Gianni, 2001).

Διαχείριση ωσμωτικού διαλύματος

Για να εφαρμοστεί η ωσμωτική αφυδάτωση στη βιομηχανία με επιτυχία, πρέπει να ληφθούν υπόψη αρκετά πρόσθετα στοιχεία, ειδικότερα όσον αφορά την επιλογή και χρήση του διαλύματος. Αυτά τα στοιχεία περιλαμβάνουν την σύνθεση, τη συγκέντρωση, την ανακύκλωση, την επαναχρησιμοποίηση, τη διαχείριση των αποβλήτων και το συνολικό κόστος. Η επιλογή του διαλύματος εξαρτάται από το συγκεκριμένο τρόφιμο που υφίσταται αφυδάτωση και επηρεάζει άμεσα διάφορα ποιοτικά χαρακτηριστικά του όπως χρώμα, τα περιεχόμενα σάκχαρα, τη διατήρηση βιταμινών και άλλα. Επιπλέον, είναι σημαντικό να παρακολουθείται η ανακύκλωση του ωσμωτικού διαλύματος, καθώς η ανεξέλεγκτη ανάπτυξη μικροοργανισμών μπορεί να οδηγήσει στη επιμόλυνση των τροφίμων (Raoult-Wack A.L., 1994).

3.5 Ωσμωτική αφυδάτωση ως προ-κατεργασία της κατάψυξης

Η ωσμωτική αφυδάτωση πριν την κατάψυξη, με εμβάπτιση του τροφίμου σε πυκνό διάλυμα σακχάρων ή/και αλάτων, έχει ως στόχο την μείωση και την αντιμετώπιση των προβλημάτων που επιφέρει η κατάψυξη στα φυτικά προϊόντα όσο στην μεταφορά όσο και στην αποθήκευσή τους.

Η ωσμωτική αφυδάτωση χρησιμοποιείται ως κατεργασία πριν από την κατάψυξη για να βελτιώσει την ποιότητα και την αποδοτικότητα της διαδικασίας κατάψυξης. Βοηθά στη μείωση της υγρασίας του προϊόντος, πράγμα που μπορεί να βελτιώσει τον ρυθμό κατάψυξης, να ελαχιστοποιήσει το σχηματισμό παγοκρυστάλλων και να διατηρήσει την υφή, τη γεύση και τις θρεπτικές ιδιότητες του τροφίμου (Talens P. et al., 2003). Η μερική απομάκρυνση νερού από το προϊόν πριν την κατάψυξη οδηγεί σε συμπύκνωση των ενδοκυτταρικών συστατικών, ελαττώνει το μη δεσμευμένο νερό και μειώνει το σημείο κατάψυξης. Επιπλέον, η ωσμωτική αφυδάτωση συμβάλλει στην απομάκρυνση των διαλυτών στερεών, τα οποία μπορούν να εμποδίσουν τον σχηματισμό μεγάλων παγοκρυστάλλων και να μειώσουν τον κίνδυνο καταστροφής των κυττάρων κατά την κατάψυξη. Επίσης επιτυγχάνεται μείωση του όγκου και του βάρους των κατεψυγμένων τροφίμων, άρα για τις βιομηχανίες μειώνεται το κόστος συσκευασίας και διανομής (Kennedy, 2003).

Πίνακας 5: Βιβλιογραφικές αναφορές σχετικά με την εφαρμογή ελάττωσης υγρασίας και μεθόδους κατάψυξης φυτικών προϊόντων

Φρούτο/Λαχανικό	Μέθοδος και συνθήκες ελάττωσης υγρασίας	Μέθοδος και συνθήκες κατάψυξης	Αναφορές
Αχλάδι	OD: Διαλύματα σακχαρόζης 47 ° Brix, γλυκόζης 69 ° Brix, 30 °C Δείγματα σε σχήμα δίσκου, 2cm διάμετρος και 1cm ύψος	Συμβατική κατάψυξη σε σήραγγα αέρα (-40° C)	(Agnelli M.E. et al., 2005)
Μήλο	OD: Διαλύματα σακχαρόζης 47 ° Brix, γλυκόζης 69 ° Brix, 30 °C Δείγματα σε σχήμα κύβου, 1,5cm πλευρά και 2cm πλευρά	Συμβατική κατάψυξη σε σήραγγα αέρα (-40° C)	(Agnelli M.E. et al., 2005)
Φράουλα	OD: Διάλυμα σακχαρόζης, 30 °C, αναλογία τροφίμου και διαλύματος 1:5, 4h	Συμβατική κατάψυξη, -18 °C, 30 ημέρες	(Blanda et al., 2009)
Φράουλα	Vacuum impregnated: κενό 5 min 100mbar OD: Αναλογία τροφίμου και διαλύματος 1:5, κενό 5 min 100mbar, 4h, 30 °C	Συμβατική κατάψυξη, -18 °C, 30 ημέρες	(Blanda et al., 2009)
Ανανάς	OD: Σακχαρόζη 60 ° Brix, 40 °C, αναλογία τροφίμου και διαλύματος 1:10	Ξήρανση με θερμό αέρα: Ταχύτητα αέρα 1,5 m/s, 45, 60, 75 °C Συμβατική κατάψυξη: -31,5 °C	(Ramallo L.A. & Mascheroni R.H., 2010)

3.6 Συμβατικές εφαρμογές και νέες προσεγγίσεις

Η ωσμωτική αφυδάτωση είναι μια διαδικασία που περιλαμβάνει την αφαίρεση νερού από τα τρόφιμα με τη χρήση ωσμωτικών διαλυμάτων όπως η ζάχαρη ή το αλάτι. Η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται συνήθως στη βιομηχανία τροφίμων για τη διατήρηση της υφής και της γεύσης των φρούτων και των λαχανικών. Έχουν αναπτυχθεί τόσο συμβατικές όσο και νέες προσεγγίσεις για την ωσμωτική αφυδάτωση.

Συμβατικές Προσεγγίσεις:

- **Διαλύματα σακχάρων ή/και αλάτων:** Στη συμβατική ωσμωτική αφυδάτωση, τα τρόφιμα βυθίζονται σε διαλύματα σακχάρων ή/και αλάτων. Η υψηλή ωσμωτική πίεση αυτών των διαλυμάτων απορροφά το νερό από τα τρόφιμα, διατηρώντας τη δομή και τη γεύση τους (Rastogi N.K. et al., 1997).
- **Αφυδάτωση σε σύστημα συνεχούς ροής:** Στην αφυδάτωση σε σύστημα συνεχούς ροής τα τρόφιμα κινούνται σε συνεχή ροή μέσα στο ωσμωτικό διάλυμα χωρίς διακοπή, σε αντίθεση με την διαδικασία επεξεργασίας σε παρτίδες (batch processing), όπου μία σταθερή ποσότητα προϊόντος επεξεργάζεται μία φορά σε μία παρτίδα (Qi H. et al., 1998).

Νέες Προσεγγίσεις:

- **Ωσμωτική Αφυδάτωση υπό Κενό (Pulsed Vacuum Osmotic Dehydration):** Αυτή η προσέγγιση συνδυάζει την ωσμωτική αφυδάτωση με την τεχνολογία του κενού. Περιλαμβάνει την εφαρμογή κυκλικών αλλαγών πίεσης, οι οποίες ενισχύουν την μεταφορά του νερού από το τρόφιμο στο διάλυμα σακχάρων ή/και αλάτων. Η αφυδάτωση υπό κενό μειώνει σημαντικά τον χρόνο επεξεργασίας σε σύγκριση με την παραδοσιακή ωσμωτική αφυδάτωση, με αποτέλεσμα στην διατήρηση του χρώματος της υφής και της γεύσης του τροφίμου. Ελαχιστοποιείται επίσης η απώλεια των θερμικά ευαίσθητων θρεπτικών συστατικών και μειώνεται το σημείο βρασμού του νερού απαιτώντας έτσι λιγότερη ενέργεια για την αφαίρεση νερού. Η ωσμωτική αφυδάτωση υπό κενό βρίσκει εφαρμογή σε φρούτα και λαχανικά (Jefferson Luiz Gomes Corrêa et al., 2016).
- **Ωσμωτική Αφυδάτωση υπό Υψηλή Πίεση (High-Pressure Osmotic Dehydration - HPOD):** Η HPOD είναι μία νεότερη τεχνολογία που χρησιμοποιεί υψηλή υδροστατική πίεση για την επιτάχυνση της ωσμωτικής αφυδάτωσης. Η εφαρμογή πίεσης αυξάνει το ρυθμό αφυδάτωσης των τροφίμων. Η μέθοδος προσφέρει ταχεία αφαίρεση του νερού από το τρόφιμο μειώνοντας τον χρόνο επεξεργασίας, καθιστώντας το κατάλληλο για

βιομηχανική εφαρμογή. Βελτιώνεται επίσης η υφή του τροφίμου και ενισχύεται θρεπτικά, καθώς η υψηλή πίεση μειώνει την απώλεια θρεπτικών συστατικών τα οποία είναι ευαίσθητα στην θερμότητα. Κύριες εφαρμογές της μεθόδου είναι τα φρούτα, τα λαχανικά και τα θαλασσινά (Rastogi N.K. et al., 2002).

- **Ωσμωτική Αφυδάτωση με Βοήθεια Υπερήχων (Osmotic Dehydration Assisted by Ultrasound - OD-US):** Οι υπέρηχοι μπορούν να εφαρμοστούν κατά την διάρκεια της ωσμωτικής αφυδάτωσης, διαταράσσοντας την δομή των κυττάρων, για τη βελτίωση της μεταφοράς μάζας από το τρόφιμο στο διάλυμα. Η ωσμωτική αφυδάτωση με υπερήχους προσφέρει ταχύτερη αφυδάτωση, βελτίωση στην διατήρηση των θρεπτικών συστατικών και βελτιωμένη ποιότητα ως προς την υφή και τα αισθητικά χαρακτηριστικά του τροφίμου. Η μέθοδος βρίσκει σε φρούτα, λαχανικά και προϊόντα κρέατων (Fernandes & Rodrigues, 2008; Salehi Fakhreddin, 2023).

3.7 Βιομηχανική εφαρμογή

Η ωσμωτική αφυδάτωση είναι μία σημαντική διαδικασία που χρησιμοποιείται για την αφαίρεση νερού από τα τρόφιμα. Η διαδικασία αυτή έχει βιομηχανική εφαρμογή και προσφέρει πολλά πλεονεκτήματα. Η βιομηχανική εφαρμογή της διεργασίας αναφέρεται σε (Fernandes A. N. Fabiano & Rodrigues Sueli, 2008; Raoult-Wack A.L., 1994):

- **Τρόφιμα και Τροφοπαρασκευάσματα:** Η ωσμωτική αφυδάτωση χρησιμοποιείται για την δημιουργία προϊόντων όπως αφυδατωμένα φρούτα, λαχανικά, κρέας, ψάρια καθώς και για την παρασκευή αφυδατωμένων γαλακτοκομικών προϊόντων.
- **Επεξεργασία και Συντήρηση:** Η διεργασία βοηθά στην μείωση του περιεχόμενου νερού των τροφίμων, επιτρέποντας αύξηση της διάρκειας ζωής τους. Επιπλέον συμβάλει στην μείωση βάρους και όγκου των προϊόντων εξοικονομώντας χώρο και κόστος αποθήκευσης και μεταφοράς.
- **Διατροφικές Εφαρμογές:** Η ωσμωτική αφυδάτωση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την βελτίωση της διατροφικής αξίας των τροφίμων, διατηρώντας τα θρεπτικά συστατικά και τη φυσική γεύση.
- **Συνεχής Επιτήρηση και Έλεγχος:** Η διεργασία της ωσμωτικής αφυδάτωσης μπορεί να επιτελείται με τη χρήση εξοπλισμού που επιτρέπει την συνεχή επιτήρηση και έλεγχο των συνθηκών, εξασφαλίζοντας την ομοιόμορφη ποιότητα των προϊόντων

Κεφάλαιο 4: Μεθοδολογία επιφανειών απόκρισης (Response Surface Methodology - RSM), ως εργαλείο για τη βελτιστοποίηση διεργασιών

4.1 Εισαγωγή

Η μεθοδολογία επιφανειών απόκρισης (RSM) είναι μία συλλογή στατιστικών και μαθηματικών τεχνικών, ιδιαίτερα σημαντική για την ανάπτυξη, το σχεδιασμό, την μοντελοποίηση και την βελτιστοποίηση πολύπλοκων σχέσεων μεταξύ πολλαπλών μεταβλητών και αποτελεσματικών αποκρίσεων. Χρησιμοποιείται ευρέως σε διάφορους τομείς όπως η μηχανική, η χημεία, η φυσική και κυρίως στον τομέα του πειραματικού σχεδιασμού και της βελτιστοποίησης στο πεδίο των βιομηχανικών διεργασιών και της ανάπτυξης προϊόντων τροφίμων καθώς και την βελτίωση υφιστάμενων προϊόντων (Khuri & Mukhopadhyay, 2010a). Όσον αφορά στο βιομηχανικό τομέα, η RSM βρίσκει εφαρμογές σε καταστάσεις όπου πολλές μεταβλητές εισόδου (input variables) επηρεάζουν την απόδοση μίας διεργασίας ή τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του τρόφιμου υπό μελέτη. Αυτές οι παράμετροι καλούνται “απόκριση”. Χρησιμοποιώντας την μεθοδολογία RSM είναι δυνατή (Amiripour M. et al., 2015; Eren Ismail & Kaymak-Ertekin Figen, 2007):

- Η εύρεση του εύρους τιμών των ανεξάρτητων μεταβλητών
- Η ανάπτυξη κατάλληλης σχέσης μεταξύ της απόδοσης και των μεταβλητών της διεργασίας
- Η εύρεση των βέλτιστων συνθηκών ή επιπέδων των ανεξάρτητων μεταβλητών (X_1, X_2) που παράγουν επιθυμητές τιμές για τις αποκρίσεις (y_1, y_2) και οδηγούν στο πλέον επιθυμητό τελικό προϊόν.

Η σχέση που αποτελεί τη βάση σχεδιασμού της μεθοδολογίας είναι η ακόλουθη:

$$Y = f(X_1, X_2, \dots, X_k) \quad (\text{εξ. 4})$$

Πρέπει αρχικά να εκτιμηθεί η μορφή της συνάρτησης απόκρισης f καθώς είναι άγνωστη. Συνήθως χρησιμοποιείται μία χαμηλής τάξης (πρώτης ή δεύτερης) πολυωνυμική συνάρτηση σε

ένα περιορισμένο εύρος διακύμανσης της ανεξάρτητης μεταβλητής (Khuri & Mukhopadhyay, 2010a). Η εξίσωση πρώτης τάξης είναι κατάλληλη, όταν στόχος είναι να εκτιμηθεί η πραγματική επιφάνεια απόκρισης σε μία περιοχή που η συνάρτηση f παρουσιάζει μικρή καμπυλότητα. Στην περίπτωση δύο ανεξάρτητων μεταβλητών η εξίσωση 1^{ης} τάξης παίρνει την μορφή:

$$Y = B_0 + B_1X_1 + B_2X_2 + \varepsilon \quad (\text{εξ. 5})$$

Όταν απαιτείται να ληφθεί υπόψη και η αλληλεπίδραση (interaction) μεταξύ των ανεξάρτητων μεταβλητών εκτός από τις κύριες επιδράσεις (main effects), τότε εισάγεται και ένας παράγοντας καμπυλότητα στη συνάρτηση απόκρισης και το μοντέλο τροποποιείται ως εξής:

$$Y = B_0 + B_1X_1 + B_2X_2 + B_{12}X_1X_2 + \varepsilon \quad (\text{εξ. 6})$$

Η εξίσωση 1^{ης} τάξης είναι ανεπαρκής όταν η καμπυλότητα στην επιφάνεια απόκρισης είναι έντονη, οπότε προτείνεται μία εξίσωση 2^{ης}, που στην περίπτωση δύο μεταβλητών, περιγράφεται ως εξής:

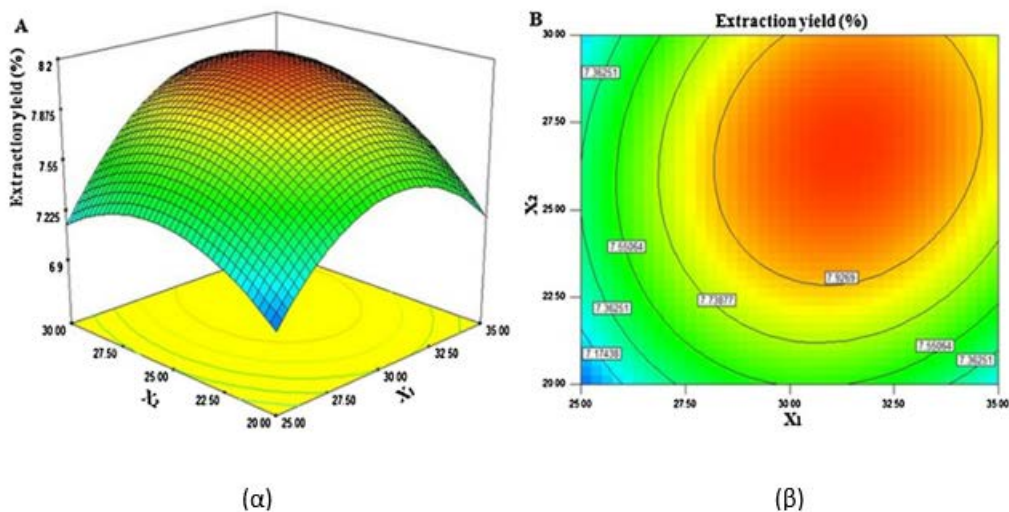
$$Y = B_0 + B_1X_1 + B_2X_2 + B_{11}X_1^2 + B_{22}X_2^2 + B_{12}X_1X_2 + \varepsilon \quad (\text{εξ. 7})$$

Η παραπάνω εξίσωση χρησιμοποιείται ευρέως στην μεθοδολογία επιφανειών απόκρισης καθώς είναι εύκολο να υπολογιστούν οι παράγοντες B_{ii} με την χρήση κατάλληλων υπολογιστικών εργαλείων (Μέθοδος ελαχίστων τετραγώνων) και λειτουργεί αποτελεσματικά ως εκτίμηση της πραγματικής επιφάνειας απόκρισης (Polat S. & Sayan P., 2019). Το μοντέλο αυτό κρίνεται ως ικανοποιητικό, εφόσον οι επιδράσεις υψηλότερων τάξεων είναι σπάνια σημαντικές. Εάν η απόκριση επηρεάζεται από περισσότερο από έναν παράγοντα ελέγχου, οπότε η εξίσωση (1) παίρνει την γενικότερη μορφή:

$$Y = B_0 + \sum B_iX_i + \sum B_{ii}X_i^2 + \sum B_{ij}X_iX_j + \varepsilon \quad (\text{εξ. 8})$$

Όπου η εξίσωση περιέχει $p = \frac{(k+1)(k+2)}{2}$ παραμέτρους προς προσδιορισμό που περιλαμβάνουν τις κύριες επιδράσεις ($\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_k$), τις δευτέρας τάξης επιδράσεις ($\beta_{11}, \beta_{22}, \dots, \beta_{kk}$) και τις παραμέτρους αλληλεπίδρασης μεταξύ των ανεξάρτητων μεταβλητών.

Στο παρακάτω σχήμα απεικονίζεται γραφικά η σχέση μεταξύ της απόκρισης μίας διεργασίας y και των δύο ανεξάρτητων μεταβλητών X_1 και X_2 . Τα διαγράμματα περιγραμμάτων (Contour Plot) και επιφανειών (Surface Plot) είναι γραφικές αναπαραστάσεις που βοηθούν στην ποσοτικοποίηση των σχέσεων μεταξύ μεταβλητών απόκρισης και των μεταβλητών εισόδου (παραγόντων) σε ένα σχεδιασμένο πείραμα (Liu et al., 2013). Τα Contour plots είναι δισδιάστατες γραφικές αναπαραστάσεις που εμφανίζουν τη μεταβλητή απόκριση ως περιγράμματα ή γραμμές σταθερών τιμών. Κάθε γραμμή αντιπροσωπεύει μια σταθερή τιμή της μεταβλητής απόκρισης. Η κάθε μία από αυτές βοηθά στον εντοπισμό των βέλτιστων συνδυασμών παραγόντων που οδηγούν σε επιθυμητά επίπεδα απόκρισης. Τα Surface plots, από την άλλη πλευρά, είναι τρισδιάστατες αναπαραστάσεις οι οποίες απεικονίζουν την σχέση μεταξύ δύο παραγόντων, εισόδου και της μεταβλητής απόκρισης. Τα διαγράμματα αυτά δημιουργούνται αναγράφοντας τη μεταβλητή απόκριση στον κατακόρυφο άξονα και δύο παράγοντες στους οριζόντιους άξονες και η επιφάνεια αντιπροσωπεύει την μορφή της απόκρισης καθώς οι παράγοντες αλλάζουν.



Σχήμα 4: (α) Surface Plot, (β) Contour plot

4.2 Μεθοδολογία

Τα βασικά βήματα της μεθοδολογίας των επιφανειών απόκρισης είναι τα εξής (Ferreira et al., 2007; Myers R. H. et al., 2016):

- **Σχεδιασμός Πειραμάτων:** Επιλέγονται διάφοροι συνδυασμοί των παραγόντων εισόδου (ανεξάρτητες μεταβλητές ή παράγοντες) βάσει ενός προκαθορισμένου σχεδιασμού πειραμάτων. Αυτοί χρησιμοποιούνται για να διεξαχθούν πειράματα και να συλλεγούν δεδομένα σχετικά με την αντίστοιχη απόκριση εξόδου (εξαρτημένη μεταβλητή).
- **Προσαρμογή του Μοντέλου:** Τα δεδομένα που έχουν συλλεχθεί χρησιμοποιούνται για να κατασκευαστούν μαθηματικά μοντέλα που περιγράφουν τη σχέση μεταξύ των παραγόντων εισόδου και της απόκρισης εξόδου. Αυτά τα μοντέλα μπορούν να είναι γραμμικά, τετραγωνικά ή πολυωνυμικές εξισώσεις υψηλότερης τάξης. Ο τύπος του μοντέλου που επιλέγεται εξαρτάται από την πολυπλοκότητα του συστήματος και τις αναμενόμενες σχέσεις.
- **Ανάλυση της Διακύμανσης (ANOVA):** Η ANOVA χρησιμοποιείται για να αξιολογήσει τη σημαντικότητα των διαφορετικών όρων στο μοντέλο και συμβάλει στον προσδιορισμό των στατιστικά σημαντικών παραγόντων και όρων αλληλεπίδρασης στην απόκριση.
- **Επαλήθευση του Μοντέλου:** Αφού γίνει η προσαρμογή του μοντέλου, πρέπει να επαληθευτεί η ακρίβεια του. Αυτό μπορεί να γίνει με την σύγκριση των προβλέψεων με νέα σημεία δεδομένων ή χρησιμοποιώντας στατιστικές τεχνικές.
- **Εξερεύνηση της Επιφάνειας Απόκρισης:** Η επιφάνεια απόκρισης είναι μια γραφική αναπαράσταση της σχέσης των παραγόντων εισόδου και της απόκρισης εξόδου. Παρέχει ενδείξεις του συστήματος και βοηθά στον εντοπισμό περιοχών με βέλτιστα ή επιθυμητά σημεία.
- **Βελτιστοποίηση:** Ο σκοπός των επιφανειών απόκρισης είναι ο εντοπισμός των βέλτιστων συνθηκών που οδηγούν στην επιθυμητή απόκριση εξόδου. Εφαρμόζονται τεχνικές βελτιστοποίησης στο μαθηματικό μοντέλο για να προσδιορίσουν τις τιμές των παραγόντων εισόδου που μεγιστοποιούν ή ελαχιστοποιούν την απόκριση, λαμβάνοντας υπόψη τους περιορισμούς στις μεταβλητές εισόδου.
- **Πειράματα επαλήθευσης (validation experiment):** Για να διασφαλιστεί η αξιοπιστία των βελτιστοποιημένων συνθηκών, διενεργούνται πειράματα επιβεβαίωσης χρησιμοποιώντας τις βέλτιστες συνθήκες που προτείνονται από το βήμα βελτιστοποίησης.

4.3 Πειραματικός Σχεδιασμός Box-Behnken

Για τη μελέτη των παραμέτρων που επηρεάζουν την ωσμωτική αφυδάτωση έχουν χρησιμοποιηθεί από ερευνητές και άλλοι πειραματικοί σχεδιασμοί. Ο Σχεδιασμός Αποκλίνουσας Απόκρισης έχει χρησιμοποιηθεί για την μελέτη των αλληλεπιδράσεων μεταξύ διαφορετικών παραμέτρων και περιλαμβάνει τριγωνικά και κεντρικά σημεία για την εξέταση των ακραίων τιμών και των αλληλεπιδράσεων, ο σχεδιασμός Fractional Factorial Design είναι ένας τύπος πειραματικού σχεδιασμού που χρησιμοποιείται για τη μελέτη των επιδράσεων πολλαπλών μεταβλητών σε μία απόκριση, με σκοπό την μείωση των απαιτούμενων πειραμάτων και ο Box Behnken σχεδιασμός (Myers R. H. et al., 2016). Ο σχεδιασμός Box Behnken ο οποίος χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία εστιάζει στην εξερεύνηση των επιπτώσεων των ανεξάρτητων μεταβλητών σε μία η περισσότερες αποκρίσεις, με στόχο την εύρεση των βέλτιστων συνθηκών για επιθυμητές αποκρίσεις με τον ελάχιστο αριθμό πειραμάτων.

Ένας πλήρης πειραματικός σχεδιασμός σε τρία επίπεδα θα επέτρεπε τον προσδιορισμό όλων των παραμέτρων, αλλά μία τέτοια προσέγγιση αυξάνει σημαντικά τον αριθμό των απαιτούμενων πειραμάτων, επομένως και το χρόνο και το κόστος τους, εφόσον ο αριθμός των πειραμάτων αυξάνεται όσο αυξάνονται οι ανεξάρτητες μεταβλητές. Προκειμένου να γίνει αποτελεσματικά η ανάλυση επιφανειών απόκρισης, χρησιμοποιούνται ειδικοί σχεδιασμοί στα πειράματα με σκοπό να προσαρμοστεί η εξίσωση 2^{ου} βαθμού στην απόκριση με τον ελάχιστο αριθμό πειραμάτων (Tiroutchelname et al., 2015). Ο πειραματικός σχεδιασμός Box-Behnken είναι ιδανικός για την εξερεύνηση των αποκρίσεων ενός συστήματος σε έναν περιορισμένο αριθμό πειραμάτων, ενώ αποφεύγεται η εξαντλητική δοκιμή όλων των πιθανών συνδυασμών.

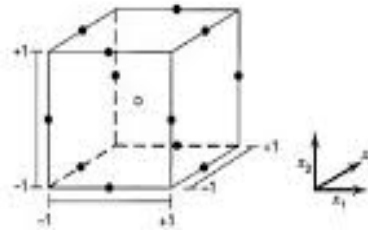
Βασικός στόχος του σχεδιασμού Box-Behnken είναι η κατασκευή ενός αξιόπιστου μαθηματικού μοντέλου που περιγράφει την απόκριση του συστήματος σε σχέση με τις αλλαγές στις παραμέτρους εισόδου. Αυτό το μοντέλο μπορεί στην συνέχεια να χρησιμοποιηθεί για βελτιστοποίηση και πρόβλεψη της απόκρισης για άγνωστες τιμές των παραμέτρων (Khuri & Mukhopadhyay, 2010).

Τα βασικά χαρακτηριστικά του σχεδιασμού Box-Behnken παρουσιάζονται ως εξής:

- **Ορθογωνικότητα:** Οι παράγοντες εισόδου επιλέγονται ώστε να μεταβάλλονται ανεξάρτητα ο ένας από τον άλλο. Αυτό επιτρέπει την αποτελεσματική ανίχνευση της επίδρασης του κάθε παράγοντα εισόδου.

- **Κεντρικά Σημεία:** Εκτός από τα ορθογώνια σημεία πειραμάτων, ο σχεδιασμός Box-Behnken περιλαμβάνει και κεντρικά σημεία. Αυτά βοηθού στην εκτίμηση των δευτερευόντων όρων του μοντέλου, όπως οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των παραγόντων εισόδου.
- **Μικρός αριθμός Πειραμάτων:** Απαιτούνται αρκετά λιγότερα πειράματα σε σύγκριση με πλήρεις σχεδιασμούς, χωρίς να χάνεται σημαντικό κομμάτι των πληροφοριών που αφορούν τις αντιδράσεις του συστήματος.

Run	x_1	x_2	x_3
1	-1	-1	0
2	-1	1	0
3	1	-1	0
4	1	1	0
5	-1	0	-1
6	-1	0	1
7	1	0	-1
8	1	0	1
9	0	-1	-1
10	0	-1	1
11	0	1	-1
12	0	1	1
13	0	0	0
14	0	0	0
15	0	0	0



Σχήμα 5: Απεικόνιση των συνδυασμών των τιμών των παραμέτρων, σύμφωνα με τον πειραματικό σχεδιασμό Box-Behnken (για τρεις παραμέτρους, σε τρία επίπεδα τιμών)

4.4 Συναρτήσεις επιθυμητότητας (Desirability Functions) για την εύρεση βέλτιστων συνθηκών

Σε πολλές περιπτώσεις, βασικός στόχος μίας διεργασίας είναι η βελτιστοποίηση των αποκρίσεων. Οι συναρτήσεις επιθυμητότητας στην μεθοδολογία επιφανειακής απόκρισης (RSM) χρησιμοποιούνται για να βελτιστοποιήσουν ταυτόχρονα πολλές μεταβλητές απόκρισης. Αυτές οι συναρτήσεις συμβάλλουν στον συνδυασμό του μεγιστοποιητικού και του ελαχιστοποιητικού χαρακτήρα για πολλαπλές αποκρίσεις σε ένα κοινό πλαίσιο. Οι συναρτήσεις επιθυμητότητας μετατρέπουν τις πολλαπλές αποκρίσεις σε ένα σκορ επιθυμητότητας, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον εντοπισμό του βέλτιστου συνδυασμού παραγόντων εισόδου. Το επιδιωκόμενο αποτέλεσμα είναι ο εντοπισμός της βέλτιστης λύσης ώστε να ικανοποιηθούν σε μέγιστο βαθμό οι διαφορετικές απαιτήσεις, χωρίς όμως να απέχουν πολύ οι βέλτιστες τιμές για κάθε παράγοντα (Derringer George & Suich Ronald, 1980; Moreira et al., 2011). Στον πίνακα 6 παρουσιάζονται μελέτες βελτιστοποίησης ωσμωτικής αφυδάτωσης σε φυτικούς ιστούς με τη χρήση Response Surface Methodology (RSM).

Πίνακας 6: Μελέτες βελτιστοποίησης ωσμωτικής αφυδάτωσης σε φυτικούς ιστούς με τη χρήση Response Surface Methodology (RSM)

Τρόφιμο	Συστατικά ωσμωτικού διαλύματος	Συνθήκες ώσμωσης (θερμοκρασία-χρόνος)	Βέλτιστες συνθήκες	Βιβλιογραφία
Αχλάδι	Σακχαρόζη 50-70%	25-55°C, 60-120 min	55 °C, 50% σακχαρόζη , 115 min	(Amiripour M. et al., 2015)
Καρότο	Σακχαρόζη °Brix, 50-15% NaCl	35-55 °C, 120-240 min	54,8 °C , 15% NaCl, σακχαρόζη 50 °Brix, 120 min	(Singh B. et al., 2010)
Κολοκύθα	NaCl 17-20%, σακχαρόζη 25-30%	25-65 °C, 45-60 min	60 °C, 70 min	(Derossi A. et al., 2011)
Μπανάνα	45-65% σακχαρόζη	30-50 °C, 20-240 min	Σακχαρόζη 60 °Brix, 10% NaCl, 360 min	(Mirzayi et al., 2018)
Πατάτα	Σακχαρόζη 40-60%, NaCl 0-15%	20-60 °C, 30-480 min	22 °C, σακχαρόζη 54,5%, NaCl 14%, 329 min	(Eren Ismail & Kaymak-Ertekin Figen, 2007)
Πράσινη πιπεριά	Σορβιτόλη 0-10%, NaCl 0-10%	20-40 °C, 20-600 min	30 °C, 240 min, 5,55 NaCl, 6% σορβιτόλη	(Ozdemir M. et al., 2008)
Άγρια βατόμουρα	Σακχαρόζη 60-70%	30-50 °C, 2-8	45 °C, 53,5 min , NaCl 14,1%	(Sharif et al., 2018)

Πίνακας 7: Βιβλιογραφική ανασκόπηση στην ωσμωτική αφυδάτωση τομάτας

Τρόφιμο	Ωσμωτικό Διάλυμα	Συνθήκες	Βιβλιογραφία
Τομάτα	Γλυκόζη, ολιγοφρουκτόζη/τρεχαλόζη και μαλτοδεξτρίνη υψηλού ισοδύναμου δεξτρόζης(HDEM)(56% w/w and 1,5% w/w CaCl and 3,5 w/w NaCl	35 °C, 60 min	(Dermesonluoglu E. et al., 2015)
Τομάτα Cherry	10-25% NaCl, NaCl-σακχαρόζη (3:2)	25 °C, 5-3h	(Azoubel Patricia Moreira & Murr Fernanda Elizabeth Xidieh, 2004)
Τομάτα	30-40% σακχαρόζη, 5-10% NaCl	30 °C,0-60h	(Telis et al., 2004)
Τομάτα	65 °Brix sucrose	25 °C, 4h	(Shi John et al., 1999)
Τομάτα	50, 60, 70 °Brix Sucrose	35, 45, 55 °C	(Bui et al., 2009)
Τομάτα	65% Sucrose/ 10% NaCl-55% Sucrose	20-40 °C, 6h, κομμένες στην μέση	(Tonon R.V. et al., 2007)

Κεφάλαιο 5: Υλικά και μέθοδοι

5.1 Εισαγωγή

Όπως αναφέρθηκε και στην παραπάνω ενότητα, οι τομάτες είναι ένα από τα δημοφιλή φρούτα που διαδραματίζουν καίριο ρόλο στη διατροφή και την υγεία του ανθρώπου λόγω της υψηλής τους θρεπτικής αξίας. Οι τομάτες περιέχουν σημαντικές ποσότητες αντιοξειδωτικών, όπως το λυκοπένιο, το οποίο έχει συνδεθεί με πολλά οφέλη για την υγεία. (Kimura & Sinha, 2008) Η διατήρηση της φρεσκάδας και των διατροφικών χαρακτηριστικών των τοματών μετά τη συγκομιδή αποτελεί σημαντική πρόκληση λόγω της υψηλής υγρασίας και της ευαισθησίας τους στη θερμοκρασία. Επιπλέον, η προσθήκη τους σε προϊόντα έτοιμα προς κατανάλωση απαιτεί τη χρήση μεθόδων αφυδάτωσης που θα διατηρήσουν την ποιότητά τους και θα αποτρέψουν την ανάπτυξη μικροοργανισμών. Οι τομάτες μπορούν να ωφεληθούν από τις νέες μεθόδους αφυδάτωσης που επεκτείνουν το χρόνο ζωής τους και διατηρούν ή βελτιώνουν τα οργανοληπτικά τους χαρακτηριστικά (Rastogi N.K. et al., 2002). Αυτό μπορεί να περιλαμβάνει την ωσμωτική αφυδάτωση, την κατάψυξη, ή άλλες ειδικές τεχνικές επεξεργασίας.

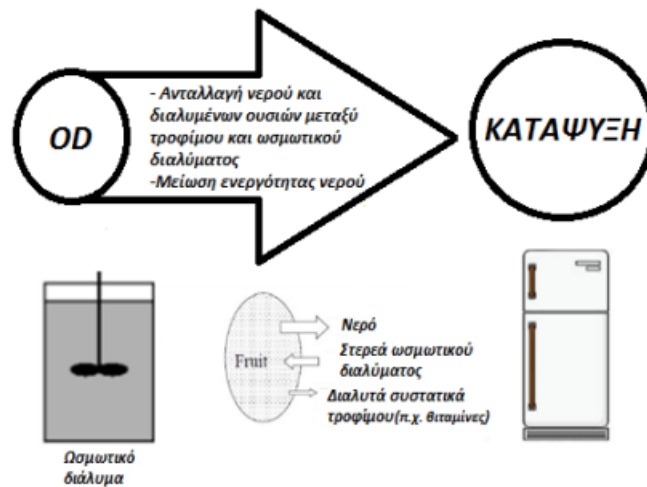
Κατά την κατάψυξη των φρούτων και λαχανικών η διάρκεια ζωής τους επιμηκύνεται, υποβαθμίζονται ωστόσο σε μεγάλο βαθμό τα ποιοτικά χαρακτηριστικά τους, κάτι το οποίο επιδιώκεται να αντιμετωπιστεί με τη χρήση προ-κατεργασιών. Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε με σκοπό τη μελέτη της βελτίωσης της ποιότητας και της σταθερότητας κατεψυγμένων προϊόντων τομάτας (τοματίνια τύπου Cherry) με την χρήση μία μη θερμικής κατεργασίας, της ωσμωτικής αφυδάτωσης.

Η ωσμωτική αφυδάτωση έχει εφαρμοστεί σε μια μεγάλη ποικιλία τροφίμων, κυρίως φρούτων και λαχανικών όπως φράουλα, ακτινίδιο, αγγούρι κ.α. Στην προκείμενη περίπτωση εφαρμόζεται ως προ-κατεργασία της κατάψυξης με στόχο την βελτίωση των ποιοτικών και οργανοληπτικών χαρακτηριστικών των τελικών προϊόντων κατά την επακόλουθη αποθήκευσή τους υπό κατάψυξη. Το τρόφιμο που επιλέχθηκε στην παρούσα διπλωματική είναι η τομάτα cherry ή αλλιώς τοματίνι. Το συγκεκριμένο φρούτο αλλοιώνεται πολύ γρήγορα (κατάρρευση δομής, απώλεια υγρών κατά την απόψυξη), υπό συνθήκες κατάψυξης, για αυτό αναζητούνται μέθοδοι επιμήκυνσης της διάρκειας ζωής του. Κατά την διεργασία της ωσμωτικής αφυδάτωσης, μειώνεται το περιεχόμενο νερό ενώ ταυτόχρονα αυξάνονται τα στερεά συστατικά λόγω πρόσληψης στερεών από το ωσμωτικό διάλυμα. Έτσι βελτιώνονται τα ποιοτικά και

οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του τροφίμου αλλά και η σταθερότητα του κατά την αποθήκευση του στην κατάψυξη.

5.2 Πειραματικός Σχεδιασμός

Σε αυτή την διπλωματική εργασία παρουσιάζονται δύο θεματικές ενότητες. Στην πρώτη μελετώνται τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας που λαμβάνουν χώρα κατά την διεργασία της ωσμωτικής αφυδάτωσης και τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των δειγμάτων τομάτας, ενώ στην δεύτερη μελετάται η διατηρησιμότητα του σε διάφορες θερμοκρασίες αποθήκευσης υπό κατάψυξη (σταθερές και μεταβαλλόμενες).



Σχήμα 6: Στάδια επεξεργασίας των δειγμάτων τομάτας

5.2.1 Πρώτη θεματική ενότητα: Εφαρμογή Ωσμωτικής αφυδάτωσης και εξαγωγή κινητικών μοντέλων

Στην πρώτη θεματική ενότητα πραγματοποιούνται πειράματα εφαρμογής ωσμωτικής αφυδάτωσης σε διαφορετικές συνθήκες χρόνου και θερμοκρασίας καθώς και ωσμωτικού διαλύματος σε δείγματα τομάτας cherry. Ακόμη μελετώνται τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας, η πρόσληψη στερεών και η αποβολή νερού, καθώς και τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του τρόφιμου αμέσως μετά την ώσμωση, που περιλαμβάνουν το χρώμα, την υφή, την περιεκτικότητα σε βιταμίνη C, την περιεκτικότητα σε λυκοπένιο και πως η μεταβολή αυτών επηρεάζεται από τις διαφορετικές συνθήκες ώσμωσης.

5.2.1.1 Προετοιμασία δειγμάτων πριν την ωσμωτική αφυδάτωση

Η προετοιμασία των δειγμάτων τομάτας περιλάμβανε την αποφλοιώση. Έγινε εμβάπτιση των δειγμάτων τομάτας σε νερό στους 80°C για 20-30 sec και στην συνέχεια ακολούθησε η ψύξη τους σε νερό θερμοκρασίας περιβάλλοντος. Η χειρωνακτική αποφλοιώση έγινε με προσοχή, προκειμένου να μην τραυματιστεί το εσωτερικό των δειγμάτων. Στόχος της αποφλοιώσης ήταν η αφαίρεση του εξωτερικού φλοιού αφήνοντας έτσι το εσωτερικό της τομάτας εκτεθειμένο για ωσμωτική αφυδάτωση, με σκοπό την καλύτερη απορρόφηση του ωσμωτικού διαλύματος από το τρόφιμο (Moreira et al., 2011).

5.2.1.2 Εφαρμογή Ωσμωτικής Αφυδάτωσης

Το πρώτο στάδιο της ωσμωτικής αφυδάτωσης περιλάμβανε προκαταρκτικά πειράματα σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες (25, 35, 45°C) και με τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις γλυκερόλης (Glykerin ER 212, Oleogen SRL, U.S.), με σταθερές τις συγκεντρώσεις των υπόλοιπων συστατικών (χλωριούχο νάτριο (NaCl) 3,5% και χλωριούχο ασβέστιο (CaCl₂) 1,5%). Σκοπός αυτών των πειραμάτων ήταν η μελέτη των φαινομένων μεταφοράς που συμβαίνουν κατά την ώσμωση και ο στόχος η ελαχιστοποίηση της ενεργότητας νερού.

Το ωσμωτικό διάλυμα δεν θα πρέπει επίσης να αλλοιώνει το τρόφιμο ως προς τα ποιοτικά και οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του, προσεγγίζοντας έτσι τα χαρακτηριστικά του φρέσκου προϊόντος. Η αναλογία βάρους διαλύματος προς το τρόφιμο επιλέχθηκε 5:1, διότι μια μεγάλη αναλογία εμποδίζει τη σημαντική αραίωση του ωσμωτικού διαλύματος, με αποτέλεσμα να μην μειώνεται η κινητήρια δύναμη κατά τη διεργασία. Το αρνητικό είναι ότι αυξάνεται σε μεγάλο βαθμό η χρησιμοποιούμενη ποσότητα του διαλύματος και είναι δύσκολη η επαναχρησιμοποίησή του (Manroudīs E. Nikolaos et al., 1998).

Έγινε επίσης επιλογή τριών χαμηλών θερμοκρασιών (25°C, 35°C, 45°C), καθώς υψηλότερες θερμοκρασίες θα κατέστρεφαν τον ιστό του τροφίμου υπό επεξεργασία. Ο χρόνος της διεργασίας της ωσμωτικής αφυδάτωσης δεν ξεπέρασε τις 3 ώρες, αφού σε αυτό το χρονικό σημείο έχει επέλθει η ισορροπία όσον αφορά τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας.

Πίνακας 8: Σύσταση ωσμωτικών διαλυμάτων και θερμοκρασίες ωσμωτικής αφυδάτωσης

Σύσταση ωσμωτικών διαλυμάτων (%)									
Συστατικά									
Γλυκερόλη	50	50	50	60	60	60	70	70	70
Χλωριούχο Νάτριο	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
Χλωριούχο Ασβέστιο	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	25	35	45	25	35	45	25	35	45
	Θερμοκρασίες (°C)								

Στο διάλυμα χρησιμοποιήθηκε μόνο η γλυκερόλη. Από μελέτες έχει παρατηρηθεί πως η γλυκερόλη ελαττώνει σημαντικά την ενεργότητα του τροφίμου και πως προστατεύει αποτελεσματικά τον ιστό του (Moreira R. et al., 2007; Pattanara et al., 2010; Phisut N., 2012). Μία από τις κύριες χρήσεις της γλυκερόλης είναι η κρύο-συντήρηση, η οποία περιλαμβάνει την κατάψυξη ιστών ή κυττάρων σε εξαιρετικά χαμηλές θερμοκρασίες για μακροχρόνια αποθήκευση. Επίσης χρησιμοποιείται συχνά ως κρύο-προστατευτικό, δηλαδή βοηθά στην προστασία των ιστών από βλάβες κατά τη διάρκεια των διαδικασιών κατάψυξης και απόψυξης. Όταν οι ιστοί καταψύχονται, μπορεί να σχηματιστούν κρύσταλλοι πάγου και να προκληθεί βλάβη στα κύτταρα. Η γλυκερόλη δρα ως κρύο-προστατευτικός παράγοντας μειώνοντας τον

σχηματισμό παγοκρυστάλλων και ελαχιστοποιώντας την κυτταρική βλάβη, βελτιώνοντας έτσι τις πιθανότητες επιτυχούς συντήρησης. Επιπλέον, η γλυκερόλη, περιορίζει την ανάπτυξη μικροοργανισμών στο τρόφιμο κατά την αποθήκευση. Επίσης η γλυκερόλη είναι εύπεπτη και αποτελεί ένα ασφαλές πρόσθετο για τα τρόφιμα καθώς είναι μη τοξική (Parniakon Oleksii et al., 2016). Το χλωριούχο ασβέστιο διατηρεί την υφή του τροφίμου κατά την απόψυξη, ουσιαστικά περιορίζοντας τη μείωση της σκληρότητάς του, ενώ ακόμη βελτιώνει και τη γεύση του φυτικού ιστού (Zaritzky, 2008).

5.2.1.3 Πειραματική διαδικασία κατά την πρώτη θεματική ενότητα

Για την πραγματοποίηση του πειράματος, λαμβάνεται μία μεγάλη ποσότητα τοματών τύπου "Cherry" τα οποία πλένονται και εμβαπτίζονται σε νερό στους 80°C για 20-30 sec έτσι ώστε να αποφλοιωθούν με ευκολία και να μην τραυματιστεί το δείγμα. Το κάθε δείγμα αποτελείται από 8 όμοια τοματίνια, το οποίο και ζυγίζεται. Παράλληλα παρασκευάζεται το ωσμωτικό διάλυμα, το οποίο μοιράζεται σε δοχεία με βάρος ανάλογο του βάρους των δειγμάτων, 5:1 όπως αναφέρθηκε παραπάνω. Τα δοχεία με το διάλυμα τοποθετούνται σε υδατόλουτρα των 25°C, 35°C, 45°C μέχρι να σταθεροποιηθεί η θερμοκρασία τους. Μόλις η θερμοκρασία των διαλυμάτων φτάσει την θερμοκρασία των υδατόλουτρων εισάγονται τα δείγματα, τα οποία είναι μέσα σε πλέγμα το οποίο δεν τραυματίζει το τρόφιμο, ώστε να εξαναγκάζονται συνεχώς σε βύθιση. Υπάρχει πολύ ήπια ανάδευση έτσι ώστε να μην υπάρχει κίνδυνος καταστροφής των δειγμάτων. Τα χρονικά διαστήματα που γίνονται οι δειγματοληψίες είναι ανά 30 min έως τις 3h. Το ωσμο-αφυδατωμένο δείγμα που παραλαμβάνεται αφαιρείται από το δοχείο με το ωσμωτικό διάλυμα, σκουπίζεται ελαφρά με διηθητικό χαρτί ώστε να αφαιρεθούν τα υγρά που έχουν μείνει στην επιφάνεια και ύστερα ζυγίζεται. Το κάθε δείγμα υπόκειται σε μετρήσεις, οι οποίες αφορούν την ενεργότητα νερού, τα ολικά στερεά, τα διαλυτά στερεά, το περιεχόμενο νερό (υγρασία) καθώς επίσης και τα ποιοτικά τους χαρακτηριστικά, την υφή, το χρώμα, βιταμίνη C και λυκοπένιο. Με το πέρας των μετρήσεων υπολογίζονται η απώλεια νερού, η πρόσληψη στερεών και οι συντελεστές διάχυσης (στερεών και νερού) που πραγματοποιούνται και γίνεται η μαθηματική περιγραφή των παραπάνω.

5.2.2 Δεύτερη θεματική ενότητα: Βελτιστοποίηση της ωσμωτικής αφυδάτωσης και προσδιορισμός της διατηρησιμότητας του κατεψυγμένου τρόφιμου υπό διαφορετικές συνθήκες αποθήκευσης σε χαμηλές θερμοκρασίες

Στόχος αυτής της θεματικής ενότητας είναι να μελετηθεί η επίδραση της κατάψυξης στα ποιοτικά χαρακτηριστικά του τρόφιμου και να συγκριθεί το ανεπεξέργαστο με το επεξεργασμένο τρόφιμο. Αυτό επιτυγχάνεται με την παρακολούθηση των ποιοτικών δεικτών κατά την αποθήκευση του προϊόντος σε διάφορες θερμοκρασίες κατάψυξης.

Οι ανεξάρτητες μεταβλητές του πειράματος ήταν η θερμοκρασία ώσμωσης και η περιεκτικότητα του διαλύματος σε γλυκερόλη. Με τη χρήση των αρχών της Μεθοδολογίας Απόκρισης Επιφανειών (RSM) κατασκευάστηκαν εξισώσεις β' βαθμού των αποκρίσεων σε σχέση με τις ανεξάρτητες μεταβλητές και σύμφωνα με τα κριτήρια (ελαχιστοποίηση της ενεργότητας νερού, η τιμή της μεταβολής του χρώματος $DE \leq 8$ και η τιμή της απώλειας νερού $WL \leq 5$) έγινε η βελτιστοποίηση της διεργασίας. Από όλα τα διαλύματα που δοκιμάστηκαν στις τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες και με την βοήθεια της Μεθοδολογίας Απόκρισης Επιφανειών (RSM), βρέθηκαν οι βέλτιστες συνθήκες όπως θα αναπτυχθούν στο παρακάτω κεφάλαιο.

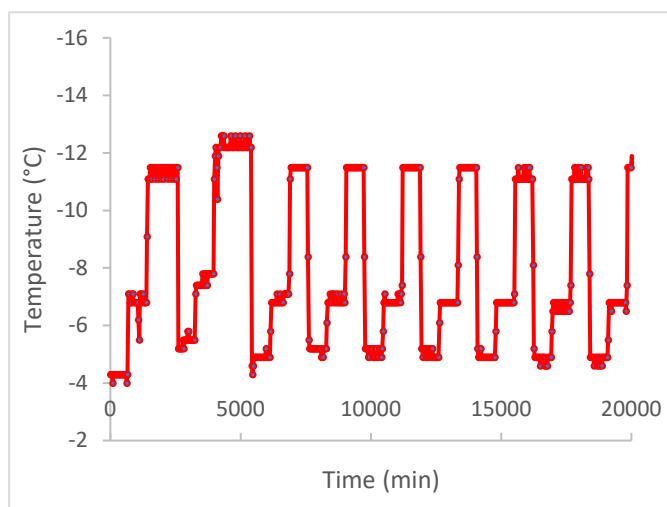
Η ωσμωτική αφυδάτωση επαναλήφθηκε στις βελτιστοποιημένες συνθήκες σε ανοξείδωτη δεξαμενή χωρητικότητας 100 lt, με την βοήθεια θερμοστάτη (Lauda, Ecoline RE312, NJ USA) και παρασκευάστηκε ένα μεγάλο δείγμα από ωσμο-αφυδατωμένα τοματίνια (στις βέλτιστες συνθήκες), τα οποία μαζί με δείγματα-μάρτυρες (χωρίς προ-επεξεργασία) τοποθετήθηκαν σε θαλάμους αποθήκευσης υπό σταθερές θερμοκρασίες κάτω του μηδενός.

Οι ποιοτικοί δείκτες που επιλέγονται σε αυτό το πείραμα είναι η βιταμίνη C, το λυκοπένιο, το χρώμα, η υφή καθώς και τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά, καθώς αυτά θεωρούνται ότι μεταβάλλονται κυρίως κατά την αποθήκευση των δειγμάτων υπό κατάψυξη. Με βάση τις πειραματικές μετρήσεις, γίνεται η κινητική μελέτη και ο προσδιορισμός των ρυθμών υποβάθμισης της ποιότητας του κατεψυγμένου τρόφιμου. Τα δείγματα που τοποθετήθηκαν στην κατάψυξη ήταν τα ανεπεξέργαστα (Control) και τα ωσμο-αφυδατωμένα στις βέλτιστες συνθήκες ώσμωσης, όπως αυτές προσδιορίστηκαν από την πρώτη θεματική ενότητα.

5.2.2.1 Πειραματική διαδικασία κατά την δεύτερη θεματική ενότητα

Δείγματα τομάτας, ίδια με αυτά της πρώτης θεματικής ενότητας, επεξεργασμένα στις βέλτιστες συνθήκες και ανεπεξέργαστα συσκευάζονται και μοιράζονται σε καταψύκτες (Sanyo MIR 153, Sanyo Electric, Ora-Gun, Gunma, Japan) με θερμοκρασίες -5, -8, -14 και -23°C ($\pm 0,5^{\circ}\text{C}$). Οι θερμοκρασίες των θαλάμων παρακολουθούνται με χρήση καταγραφικών, data loggers (COX TRACER®, Belmont, NC).

Παράλληλα με την αποθήκευση δειγμάτων σε καταψύκτες σταθερής θερμοκρασίας πραγματοποιείται και ένα πείραμα διατηρησιμότητα με σκοπό την επαλήθευση των εξισώσεων κινητικής που κατασκευάστηκαν με βάση τα ισοθερμοκρασιακά πειράματα σε μεταβαλλόμενες συνθήκες (με κυκλική μεταβολή της θερμοκρασίας αποθήκευσης ανά τακτά χρονικά διαστήματα) (Σχήμα 7). Δείγματα λαμβάνονται ανά συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα από τους θαλάμους αποθήκευσης προκειμένου να εξεταστούν ως προς συγκεκριμένους ποιοτικούς δείκτες (χρώμα, υφή, βιταμίνη C, λυκοπένιο και οργανοληπτικά χαρακτηριστικά).



Σχήμα 7: Μεταβαλλόμενο χρονοθερμοκρασιακό προφίλ

5.3 Αναλυτικές Μέθοδοι

Κατά την πειραματική διαδικασία οι αναλυτικές μέθοδοι μέτρησης που χρησιμοποιούνται παρουσιάζονται παρακάτω. Τα αποτελέσματα επεξεργάζονται σύμφωνα με τους τρόπους που περιγράφονται στην συνέχεια.

5.3.1 Μέτρηση περιεχόμενου νερού και ολικών στερεών

Το περιεχόμενο νερό και τα ολικά στερεά προσδιορίζονται με ξήρανση προζυγισμένου τμήματος του φρούτου σε κλίβανο σταθερής θερμοκρασίας 110°C (WTB BINDER 7200, Type E53, Tuttlingen, Germany) για 24 ώρες.

5.3.2 Μέτρηση ολικών διαλυτών στερεών

Τα ολικά διαλυτά στερεά (°Brix) των δειγμάτων προσδιορίζονται με χρήση διαθλασίμετρου (Abbe refractometer) το οποίο παρουσιάζεται στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 8).



Σχήμα 8: Διαθλασίμετρο

5.3.3 Μέτρηση απώλειας υγρών κατά την απόψυξη (Drip Loss)

Κατά την απόψυξη τους κυρίως τα τρόφιμα που έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε νερό, όπως είναι τα φυτικά προϊόντα, έχουν την τάση να αποβάλλουν υγρά. Στο πείραμα γίνεται η προσπάθεια να εκτιμηθεί αυτή η τάση με τον ακόλουθο τρόπο: δείγμα του κατεψυγμένου τροφίμου ζυγίζεται (M_0) και στη συνέχεια αφήνεται να ξεπαγώσει, καλά σκεπασμένο, σε θερμοκρασία 4°C για 24h. Στη συνέχεια, τοποθετείται σε διηθητικό χαρτί ώστε να απομακρυνθούν όλα τα υγρά και το βάρος του να βρεθεί σε ισορροπία και το δείγμα επαναζυγίζεται (M). Η συνολική απώλεια υγρών του τροφίμου ($X_{Drip,loss}$) υπολογίζεται με την ακόλουθη σχέση:

$$X_{drip\ loss} = \frac{M_0 - M}{M_0} * 100 \quad (\text{εξ. 9})$$

όπου M_0 η αρχική μάζα του κατεψυγμένου δείγματος, M η μάζα του δείγματος μετά την απόψυξη και $X_{drip\ loss}$ το κλάσμα της απώλειας υγρών προς την αρχική ποσότητα του δείγματος. (Fito P. & Chiralt A., 1995; Talens P. et al., 2003)

5.3.4 Προσδιορισμός ενεργότητας νερού

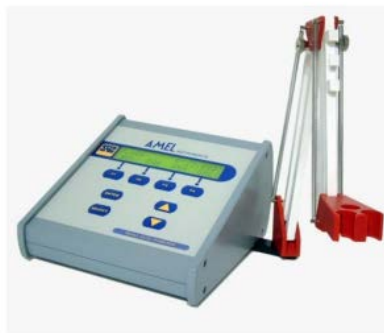
Για τον προσδιορισμό της ενεργότητας νερού (a_w) στα δείγματα χρησιμοποιείται η συσκευή Lab Touch-Water Activity Meter (Novasina, Lachen, Switzerland). Για να πραγματοποιηθεί η μέτρηση, μικρή ποσότητα δείγματος τοποθετείται σε ειδικό πλαστικό κύπελλο και εισάγεται στον κατάλληλο χώρο εντός της συσκευής. Η μέτρηση βασίζεται στην αρχή λειτουργίας μέτρησης της αντίστασης υγρού ηλεκτρολύτη, αφού αυτή αλλάζει όταν αλλάζει η υγρασία του περιβάλλοντα χώρου. Αφού η σχετική υγρασία στον θάλαμο της μέτρησης ισορροπήσει, το όργανο δίνει την τιμή της ενεργότητας νερού με ακρίβεια τριών δεκαδικών ψηφίων. Ο προσδιορισμός της ενεργότητας νερού πραγματοποιήθηκε σε σταθερή θερμοκρασία 25°C. Η συσκευή βαθμονομήθηκε πριν από κάθε σειρά μετρήσεων με τη χρήση προτύπων διαλυμάτων κορεσμένων αλάτων σταθερής ενεργότητας νερού.



Σχήμα 9: Συσκευή μέτρησης ενεργότητας νερού Lab Touch-Water Activity Meter

5.3.5 Προσδιορισμός pH

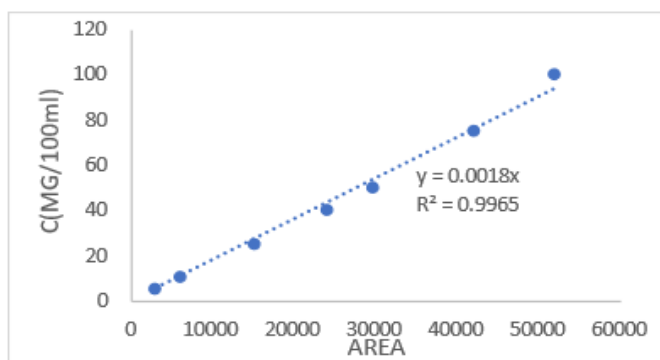
Το pH προσδιορίζεται με ηλεκτρονικό pH-μετρο (pHmeter 338, Amel instruments, Milan, Italy) το οποίο παρουσιάζεται και στο σχήμα (Σχήμα 10). Οι μετρήσεις πραγματοποιούνται σε πλήρως αποψυγμένο και πολτοποιημένο δείγμα.



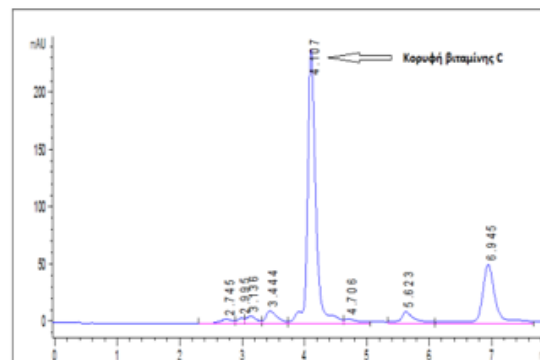
Σχήμα 10: Ηλεκτρονικό pH-μετρο (Amel pHmeter)

5.3.6 Προσδιορισμός βιταμίνης C

Η βιταμίνη C προσδιορίζεται με τη βοήθεια της υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης (HPLC), αφού προηγουμένως το δείγμα έχει υποστεί μια επεξεργασία προκειμένου να έχει την απαιτούμενη μορφή για να μετρηθεί με χρωματογραφική ανάλυση. Αρχικά ζυγίζονται 2,5g πολτοποιημένου δείγματος, στα οποία προστίθενται 7,5mL διαλύματος μεταφωσφορικού οξέος (Sigma-Aldrich) 4,5% w/w. Το μείγμα αναδεύεται μηχανικά με μαγνητικό αναδευτήρα για 15 λεπτά. Ακολουθεί διήθηση του μίγματος υπό κενό και λαμβάνεται το υπερκείμενο υγρό, το οποίο μετριέται με βοήθεια ογκομετρικού κυλίνδρου των 10mL. Το διάκενο φιλτράρεται με φίλτρο 0,45μm (Chromafil PVDF-45/25, Macherey-Nagel, Γερμανία) και εισάγεται στη χρωματογραφική στήλη. Η κινητική φάση που χρησιμοποιείται για τη μέτρηση βιταμίνης C είναι νερό HPLC (Merck) με προσθήκη μικρής ποσότητας μεταφωσφορικού οξέος προκειμένου το διάλυμα να αποκτήσει pH ίσο με 2,2. Όσον αφορά το χρωματογραφικό σύστημα που χρησιμοποιείται, αυτό ανήκει στη σειρά HP Agilent 1100 και περιλαμβάνει βαθμωτή αντλία τεσσάρων καναλιών, απαερωτή κενού, στήλη ODS Hypersil (250x4.6 mm) με σωματίδια μεγέθους 5μm, βρόχο όπου πραγματοποιείται η "ένεση" Rheodyne 20μL, ανιχνευτή Diode Array. Τέλος, η ανίχνευση της βιταμίνης C (L-ασκορβικό οξύ) πραγματοποιείται στα 245 nm. Η ποσοτικοποίηση της βιταμίνης C γίνεται με χρήση καμπύλης αναφοράς ($C_{vitC} = 0,0018 \cdot Area$, $R^2 = 0,9965$). Στο Σχήμα 11 παρουσιάζεται ένα τυπικό χρωματογράφημα προσδιορισμού βιταμίνης C και η καμπύλη αναφοράς (Dermesonlouoglou et al., 2016; Giannakourou & Taoukis, 2003).



(α)



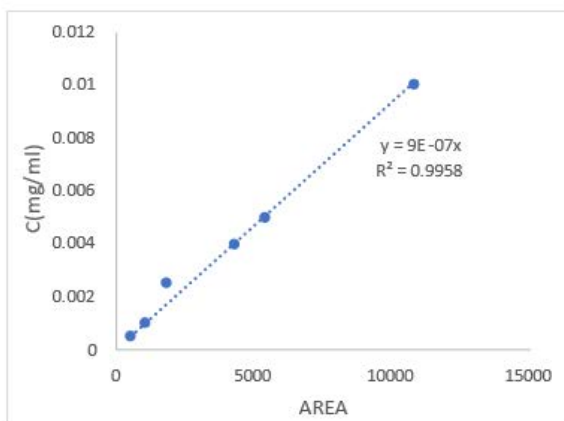
(β)

Σχήμα 11: (α) Καμπύλη αναφοράς για ποσοτικοποίηση της βιταμίνης C και (β) Τυπικό χρωματογράφημα για προσδιορισμό βιταμίνης C

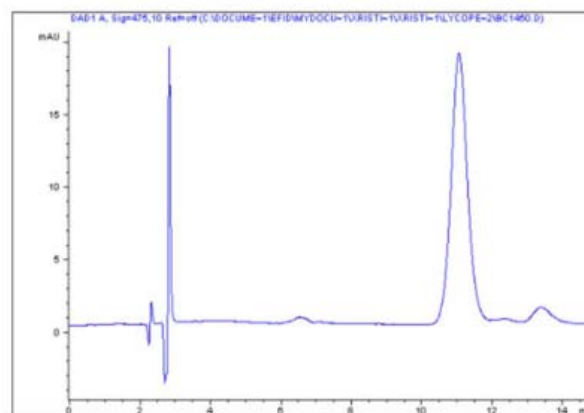
5.3.7 Προσδιορισμός ολικού λυκοπενίου

Δείγμα τομάτας βάρους 2,5 g τοποθετείται σε ποτήρι ζέσεως 250 mL, το οποίο ήταν καλυμμένο εξωτερικά με αλουμινόχαρτο, ώστε να αποκλεισθεί το ενδεχόμενο αποικοδόμησης του λυκοπενίου λόγω φωτοχημικής-οξειδωσης. Αναμίχθηκε με 50 mL, μίγματος εξανίου-ακετόνης-αιθανόλης (50:25:25) και ακολούθησε μηχανική ανάδευση για 30 min. Έπειτα προστίθενται 10 mL απιονισμένου νερού και η ανάδευση συνεχίζεται για ακόμη 15 min. Το μίγμα μεταφέρεται σε διαχωριστική χοάνη και αφήνεται σε ηρεμία έως ότου γίνει ορατός ο σχηματισμός και διαχωρισμός δύο στιβάδων, μιας πολικής και μίας μη πολικής. Με την βοήθεια μικροπιπέτας λαμβάνεται 1ml από την μη πολική πορτοκαλόχρωμη στοιβάδα το οποίο διηθείται μέσω φίλτρου 0,22 μm (Chromafil PET-20/25, Macherey-Nagel, Duren, Germany).

Τα μη επεξεργασμένα και προεπεξεργασμένα εκχυλίσματα τομάτας αναλύθηκαν περαιτέρω με Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης (HPLC) με σκοπό την ταυτοποίηση μεμονωμένων καρροτενοειδών, όπως το λυκοπένιο. Για κάθε δείγμα εκχυλίσθηκε η συνολική περιεκτικότητα χρησιμοποιώντας την μέθοδο HPLC. Ο εξοπλισμός HPLC αποτελείται από ένα χρωματογραφικό σύστημα HP Series 1100 (αντλία τεσσάρων καναλιών, απαερωτής κενού, βρόγχος έγχυσης και ανιχνευτής (Diode-Array Detector) ελεγχόμενο από κατάλληλο λογισμικό (HPChemStation) εφοδιασμένο με στήλη Hypersil ODS (250* 4.6 mm) μεγέθους 5μm. Η έκλουση του δείγματος διεξήχθη με ισοκρατικό τρόπο με μία κινητή φάση που αποτελείται από μεθανόλη: τετραυδροφουράνιο: νερό σε αναλογίες 67:27:6. Ο ρυθμός έκλουσης σταθεροποιήθηκε στα 2 ml/min. Διεξήχθη ανίχνευση στα 475 nm. Η μέθοδος βαθμονομήθηκε με εξωτερικό πρότυπο ($C_{lyc}=0,0000007*Area$, $R^2=0,9958$). Τα αποτελέσματα από τα χρωματογραφήματα μεταφράστηκαν σε χιλιοστόγραμμα συνολικής περιεκτικότητας σε λυκοπένιο ανά 100 g πρώτης ύλης (σε υγρή βάση). Τα αποτελέσματα των χρωματογραφημάτων εκφράστηκαν σε mg ολικού λυκοπενίου ανά 100 mg τομάτας, με βάση καμπύλη βαθμονόμησης, η οποία κατασκευάστηκε με πρότυπο διάλυμα λυκοπενίου 10%.



(α)



(β)

Σχήμα 12: (α) Καμπύλη αναφοράς για ποσοτικοποίηση του λυκοπενίου και (β) Τυπικό χρωματογράφημα για προσδιορισμό λυκοπενίου

5.3.8 Προσδιορισμός χρώματος

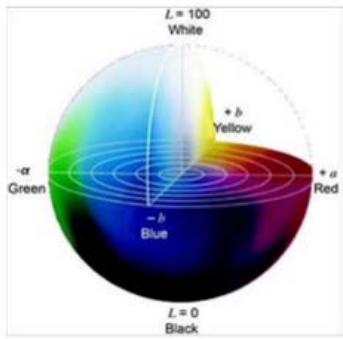
Οι μετρήσεις του χρώματος των δειγμάτων πραγματοποιήθηκαν με το ψηφιακό χρωματόμετρο Eye One (GretagMacbeth) (Σχήμα 13) και χρωματική κλίμακα την CIELAB με χρωματικούς δείκτες τους L, a, b. Ο πρώτος δείκτης, το L, εκφράζει τη φωτεινότητα του δείγματος, το a την ερυθρότητα και το b είναι η παράμετρος του κίτρινου χρώματος. Στην περίπτωση του a, παίρνοντας θετικές τιμές προσδιορίζει το κόκκινο χρώμα, ενώ με αρνητικές τιμές προσδιορίζει το πράσινο χρώμα. Όσον αφορά στη παράμετρο b, όταν παίρνει αρνητικές τιμές προσδιορίζει το μπλε χρώμα, ενώ όταν παίρνει θετικές τιμές προσδιορίζει το κίτρινο χρώμα.

Οι μετρήσεις του χρώματος των δειγμάτων επαναλαμβάνονται 6 φορές και πραγματοποιούνται σε αντιπροσωπευτικά σημεία πάνω στην επιφάνεια τους.

Όλα όσα προαναφέρθηκαν παρουσιάζονται στο Σχήμα 13. Από τις παραμέτρους αυτές υπολογίζεται η συνολική μεταβολή του χρώματος ΔE η οποία υπολογίζεται από την ακόλουθη σχέση: (εξ. 10)

$$\Delta E = \sqrt{(L - L_0)^2 + (a - a_0)^2 + (b - b_0)^2}$$

όπου L_0 , a_0 , b_0 οι χρωματικές παράμετροι του δείγματος σε χρόνο μηδέν της αποθήκευσης.



(α)



(β)

Σχήμα 13: (α) Παράμετροι χρώματος CIE Lab, (β) Ψηφιακό χρωματόμετρο Eye One (GretagMacbeth)

5.3.7 Προσδιορισμός Υφής

Ο προσδιορισμός των χαρακτηριστικών υφής των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με την βοήθεια του αναλυτή υφής TA-XT2i Plus Texture Analyzer (Stable Micro Systems, UK), ενώ η ανάλυση έγινε στο πρόγραμμα Texture Exponent 32. Για τις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκε το κοπίδι και ο κύλινδρος ως στελέχη, το πρώτο με μονή διείσδυση και το δεύτερο με διπλή σε αντιπροσωπευτικό σημείο του δείγματος της τομάτας. Οι παράμετροι του προγράμματος για το συγκεκριμένο πείραμα παρουσιάζονται παρακάτω.

Παράμετροι με την χρήση του στελέχους κοπής:

- Ταχύτητα στελέχους πριν την διείσδυση: 1mm/s
- Ταχύτητα διείσδυσης: 1 mm/s
- Ταχύτητα στελέχους μετά την διείσδυση: 2 mm/s
- Βάθος διείσδυσης: 5 mm
- Δύναμη: 5g

Παράμετροι με την χρήση του κυλίνδρου:

- Ταχύτητα στελέχους πριν την διείσδυση: 1mm/s
- Ταχύτητα διείσδυσης: 3mm/s
- Ταχύτητα στελέχους μετά την διείσδυση: 2 mm/s
- Βάθος διείσδυσης: 8 mm
- Διπλή διείσδυση
- Δύναμη: 5g

Τα δείγματα τομάτας αφέθηκαν να αποψυχθούν πλήρως σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και έπειτα τοποθετήθηκαν στον αναλυτή για να γίνουν οι μετρήσεις. Αρχικά γίνεται η μέτρηση σκληρότητας με ο κοπίδι το οποίο κατεβαίνει με την ταχύτητα που αναφέρθηκε παραπάνω μέχρι ένα συγκεκριμένο βάθος (5mm) στο δείγμα τομάτας. Στην συνέχεια αλλάζεται το στέλεχος, από κοπίδι σε κύλινδρο για την μέτρηση της συνεκτικότητας. Ο κύλινδρος κατεβαίνει με την ταχύτητα που έχει οριστεί μέχρι ένα συγκεκριμένο βάθος (8mm) της τομάτας, στην συνέχεια απομακρύνεται από το δείγμα με την ταχύτητα που επίσης αναφέρεται παραπάνω και επανεισχωρεί με τον ίδιο ακριβώς τρόπο (διπλή συμπίεση).



Σχήμα 14: Αναλυτής υφής TA-XT2i Plus Texture Analyzer (Stable Micro Systems)

5.3.8 Οργανοληπτικός Έλεγχος

Πραγματοποιείται οργανοληπτικός έλεγχος των δειγμάτων, control και ωσμωνμένων, μετά το πέρας της κατάψυξης. Μία μικρή ομάδα εκπαιδευμένων δοκιμαστών (5 άτομα) εξετάζει τα δείγματα ως προς την αποδεκτότητά τους σε σχέση με το ανεπεξέργαστο δείγμα και τα βαθμολογεί ως προς την εμφάνιση, τη γεύση, το άρωμα, την υφή και την γενική εντύπωση τους (βαθμολόγηση σε κλίμακα από 1-9).

Ο έλεγχος πραγματοποιήθηκε καθ' όλη τη διάρκεια των πειραμάτων αποθήκευσης του τροφίμου στην κατάψυξη προκειμένου να μελετηθούν τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του προϊόντος με το πέρασμα του χρόνου και να βρεθεί το σημείο στο οποίο το τρόφιμο δεν θα ήταν πλέον αποδεκτό από τον καταναλωτή. Με τον τρόπο αυτό έγινε και μία σύγκριση μεταξύ των επεξεργασμένων και μη προϊόντων ως προς τα ποιοτικά τους χαρακτηριστικά και επίσης υπολογίστηκε ο χρόνος διατηρησιμότητας.

Έντυπο οργανοληπτικού ελέγχου
Δείγμα: Ωσμων-κατεψυγμένο τοματάκι

ΟΝΟΜΑ – ΕΠΩΝΥΜΟ:

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ:

Δείγμα	Control	Ωσμων-κατεψυγμένο
Βαθμολογήστε ως προς την αρέσκεια 1-9 (1: πολύ κακό, 9: πολύ καλό)		
Εμφάνιση (συνολική εικόνα)		
Χρώμα		
Οσμή		
Υφή (στο στόμα)		
Γεύση		
Συνολική εντύπωση		
Παρατηρήσεις		

Σχήμα 15: Έντυπο οργανοληπτικού ελέγχου

5.3.9 Μεθοδολογία απόκρισης επιφάνειας (Response Surface Methodology)

Η μεθοδολογία απόκρισης επιφάνειας (RSM) είναι ένα στατιστικό εργαλείο που εφαρμόζεται εκτενώς για μελέτες βελτιστοποίησης διαδικασιών συντήρησης που διερευνούν την επίδραση των κύριων παραμέτρων της διαδικασίας. Το κύριο πλεονέκτημα της RSM σχετίζεται με το μεγάλο όγκο πληροφοριών που παρέχονται από σχετικά μικρό αριθμό πειραμάτων, επιτρέποντας την εκτίμηση τόσο της επίδρασης των ανεξάρτητων μεταβλητών στην απόκριση όσο και των πιθανών αλληλεπιδράσεων που παρατηρούνται (Khuri & Mukhopadhyay, 2010b).

Ένας άλλος σημαντικός στόχος ήταν να βελτιστοποιηθεί η διαδικασία με τη μεθοδολογία αποκρίσεων επιφάνειας (RSM), εφαρμόζοντας μια προσέγγιση πολλαπλών κριτηρίων, για να σχεδιαστεί ένα προϊόν ενδιάμεσης υγρασίας, το οποίο θα υποβαλλόταν περαιτέρω σε συμβατική κατάψυξη. Οι παράμετροι της διεργασίας που μελετήθηκαν στην εργασία αυτή είναι η συγκέντρωση της γλυκερόλης (X_1), η θερμοκρασία (X_2) και η χρονική διάρκεια της ώσμωσης (X_3), οι οποίες θεωρήθηκαν ως οι πιο βασικές παράμετροι της διαδικασίας. Με βάση τις αρχές RSM χρησιμοποιείται μια μαθηματική εξίσωση δευτέρου βαθμού (πολυώνυμο) προκειμένου να προσδιοριστούν οι αλληλεπιδράσεις των παραμέτρων κατά την διάρκεια της ώσμωσης. Η εξίσωση αυτή περιγράφει τις επιλεγμένες αποκρίσεις Y (ενεργότητα νερού (a_w), απώλεια νερού (WL), πρόσληψη στερεών (SG), μεταβολή χρώματος (DE), σκληρότητα) ως συνάρτηση των παραμέτρων της διεργασίας (X_1, X_2, X_3). Η εξίσωση δευτέρου βαθμού παρουσιάζεται παρακάτω:

$$Y = a_0 + \sum a_i X_i + \sum a_{ii} X_i^2 + \sum a_{ij} X_i X_j \quad (\text{εξ. 11})$$

Όπου a_0 είναι η σταθερά, a_i οι γραμμικές (α' βαθμού) και a_{ii} οι β' βαθμού και οι a_{ij} οι συντελεστές αλληλεπίδρασης των παραγόντων. Η εξίσωση περιλαμβάνει $p = \frac{(3+1)(3+2)}{2} = 10$ παραμέτρους προς προσδιορισμό που αντιστοιχούν στις κύριες επιδράσεις (a_1, a_2, a_3), στους συντελεστές για την επίδραση στο β' βαθμό (a_{11}, a_{22}, a_{33}) και τους συντελεστές για αλληλεπίδραση μεταξύ δύο παραγόντων (a_{ij}). Εφόσον για τη στατιστική αυτή μελέτη απαιτούνται τρία επίπεδα τιμών που να ισαπέχουν, ως πειραματικός σχεδιασμός επιλέχθηκε ο σχεδιασμός, ο οποίος απαιτεί την διεξαγωγή 15 σειρών πειραμάτων.

Πίνακας 9: Κωδικοποιημένες τιμές των παραμέτρων της διεργασίας και ο πειραματικός σχεδιασμός, σύμφωνα με το πρότυπο του Box-Behnken design

Παράμετροι της διεργασίας της ωσμωτικής αφυδάτωσης	Θερμοκρασία OD (°C)	Χρόνος OD (min)	Συγκέντρωση γλυκερόλης (% w/w)	X ₁	X ₂	X ₃
High	25	30	50	+1	+1	+1
Center	35	60	60	0	0	0
Low	45	90	70	-1	-1	-1
Standard order	X ₁	X ₂	X ₃			
1	1	0	1			
2	-1	1	0			
3	0	-1	1			
4	0	1	-1			
5	1	-1	0			
6	1	0	-1			
7	-1	0	1			
8	-1	0	-1			
9	-1	-1	0			
10	0	0	0			
11	0	0	0			
12	0	1	1			
13	1	1	0			
14	0	-1	-1			
15	0	0	0			

Η βελτιστοποίηση πολλαπλών αποκρίσεων πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας ως κριτήρια συγκεκριμένες συναρτήσεις αποδεκτότητας μέσω της προσέγγισης Desirability Functions (Costa R. Nuno et al., 2011). Σύμφωνα με αυτή την προσέγγιση σε κάθε απόκριση αντιστοιχεί μία συνάρτηση αποδοχής, όπου η τιμή της κυμαίνεται μεταξύ 0 και 1. Αυτή η συνάρτηση ορίζεται με διαφορετικό τρόπο, με βάση τον στόχο της απόκρισης. Εάν ο στόχος της διαδικασίας που ακολουθήθηκε (OD τομάτας) είναι η μεγιστοποίηση της συγκεκριμένης απόκρισης τότε ορίζεται ως εξής:

$$d_{1,i} = \begin{cases} 0 & y_i < L \\ \left(\frac{y_i - L}{U - L}\right) & L \leq y_i \leq U \\ 1 & y_i > U \end{cases} \quad (\text{εξ. 12})$$

όπου το U αντιπροσωπεύει την τιμή-στόχο της απόκρισης i^{th} και το L αντιπροσωπεύει την αποδεκτή χαμηλότερη τιμή για αυτή την απόκριση.

Εάν η απόκριση είναι επιθυμητό να ελαχιστοποιηθεί, το d_i ορίζεται ως εξής:

$$d_{2,i} = \begin{cases} 1 & y_i < L \\ \left(\frac{U - y_i}{U - L}\right) & L \leq y_i \leq U \\ 0 & y_i > U \end{cases} \quad (\text{εξ. 13})$$

όπου L και U είναι το κατώτερο και ανώτερο όριο των ανεξάρτητων μεταβλητών, αντίστοιχα.

Μόλις οριστεί μία συνάρτηση αποδοχής για κάθε μία από τις αποκρίσεις i για τα επιλεγμένα κριτήρια, επιτυγχάνεται μία συνολική συνάρτηση αποδοχής ως εξής:

$$d_{\text{overall},i} = (d_{1,i}^{r_1} \cdot d_{2,i}^{r_2})^{1/(r_1+r_2)} \quad (\text{εξ. 14})$$

όπου τα r_1 και r_2 αντιπροσωπεύουν τη σημασία κάθε απόκρισης. Όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή του r_i , τόσο πιο σημαντική είναι η συγκεκριμένη απόκριση σε σχέση με τις άλλες αποκρίσεις. Ο στόχος είναι να εντοπιστούν οι παράμετροι της διεργασίας που δίνουν την μέγιστη τιμή του d_{overall} . Αξίζει να σημειωθεί εδώ ότι η επιλογή των κριτηρίων αποδοχής δεν περιορίζει την εφαρμογή της μεθοδολογίας (Jeong & Kim, 2003).

Στην παρούσα μελέτη, ο κύριος στόχος της βελτιστοποίησης της διαδικασίας ωσμωτικής αφυδάτωσης ήταν η παραγωγή ενός τελικού τεμαχίου τομάτας με χαμηλή ενεργότητα νερού και καλά διατηρημένο χρώμα και χαμηλή απώλεια υγρών, που ενδεχομένως προορίζεται για ένα περαιτέρω στάδιο συντήρησης με κατάψυξη. Ο στόχος της εφαρμογής της RSM, σε συνδυασμό με κατάλληλες συναρτήσεις επιθυμητότητας, ήταν να βρεθούν τα επίπεδα των μεταβλητών της διαδικασίας, δηλαδή η συγκέντρωση του ωσμωτικού διαλύματος σε

γλυκερόλη, η θερμοκρασία και ο χρόνος ωσμωτικής αφυδάτωσης, που θα έδιναν το ελάχιστο α_w , το ελάχιστο WL, το μέγιστο SG και ένα ελάχιστο ΔE (συνολική διαφορά χρώματος).

Οι μεταβλητές που παρουσιάζονται στους γραμμικούς όρους αντιστοιχούν στις συντεταγμένες της προβλεπόμενης μέγιστης τιμής. Αντίστοιχα, οι μεταβλητές που παρουσιάζονται σε τετραγωνικούς όρους αντιπροσωπεύουν την καμπυλότητα της επιφάνειας, ενώ οι διπαραγοντικές διασταυρούμενες μεταβλητές αντιπροσωπεύουν τις κατευθύνσεις των αξόνων του γεωμετρικού σχήματος, το οποίο προκύπτει από την τομή της επιφάνειας. Ο συντελεστής σε πολυώνυμο δευτέρου βαθμού παίρνει θετική τιμή όταν προάγει την απόκριση και αρνητική τιμή όταν υποδηλώνει αντίθετη σχέση μεταξύ του παράγοντα της διεργασίας και της απόκρισης.

Η αξία και η εφαρμογή αυτών των μοντέλων για την πρόβλεψη των τιμών απόκρισης εξαρτάται καθοριστικά από τους συντελεστές διακύμανσης. Μόλις υπολογιστούν οι συντελεστές των πολυωνυμικών εξισώσεων για όλες τις αποκρίσεις και ολοκληρωθεί η κατασκευή του μοντέλου, είναι δυνατή η εφαρμογή ανάλυσης διακύμανσης (ANOVA), έτσι ώστε να εκτιμηθεί πόσο καλά αντιπροσωπεύει το μοντέλο τα δεδομένα ($p < 0,05$). Για αυτόν τον σκοπό, η τιμή p χρησιμοποιείται συνήθως ως ένδειξη της στατιστικής σημασίας. Η ανάλυση του σχεδιασμού Box-Behnken και η βελτιστοποίηση των εξαρτημένων μεταβλητών με τη χρήση του εργαλείου συναρτήσεων επιθυμητότητας εφαρμόστηκε με το Minitab® (DOE-response surface application, Minitab® 17.1.0, Philadelphia, PA, USA).

5.4 Μεθοδολογία επεξεργασίας αποτελεσμάτων

5.4.1 Α' θεματική ενότητα (μελέτη και βελτιστοποίηση διεργασίας ωσμωτικής αφυδάτωσης τομάτας)

5.4.1.1 Κινητική μελέτη ωσμωτικής αφυδάτωσης

Κατά την διεργασία της ωσμωτικής αφυδάτωσης τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας που λαμβάνουν χώρα είναι η απώλεια νερού (Water loss) και η πρόσληψη στερεών (Solid Gain). Αυτά τα μεγέθη υπολογίζονται με βάση τις ακόλουθες εξισώσεις (Dermesonlouoglou et al., 2007a; Panagiotou et al., 1998).

$$WL = \frac{(M_0 - m_0) - (M - m)}{m_0} \quad (\text{εξ. 15})$$

$$SG = \frac{(m - m_0)}{m_0} \quad (\text{εξ. 16})$$

Όπου M_0 η αρχική μάζα του δείγματος πριν την ωσμωτική αφυδάτωση, M η μάζα του δείγματος που έχει υποστεί ωσμωτική αφυδάτωση για το χρόνο t , m_0 το ξηρό βάρος δείγματος που δεν έχει υποστεί ωσμωτική αφυδάτωση και m το ξηρό βάρος δείγματος που έχει υποστεί ωσμωτική αφυδάτωση για χρόνο t .

Προσομοιάζοντας τα τοματίνια με κύλινδρο πεπερασμένου μήκους διαμέτρου $2r$ και ύψους $2l$ οι συντελεστές διάχυσης από τις παρακάτω εξισώσεις (Dermesonlouoglou et al., 2007b; Rastogi N.K. et al., 2002)

$$M_r = \frac{m_t - m_\infty}{m_0 - m_\infty} = \sum_{n=1}^{\infty} C_{pn} C_{cn} \exp \left[-D_{ew} t \left(\frac{q_{pn}^2}{l^2} + \frac{q_{cn}^2}{r^2} \right) \right]$$

$$= \sum_{n=1}^{\infty} C_{pn} C_{cn} \exp \left[-D_{ew} t \frac{q_{cn}^2}{r^2} \right] \quad (\text{εξ. 16})$$

και

$$S_r = \frac{s_t - s_{\infty}}{s_0 - s_{\infty}} = \sum_{n=1}^{\infty} C_{pn} C_{cn} \exp \left[-D_{es} t \left(\frac{q_{pn}^2}{l^2} + \frac{q_{cn}^2}{r^2} \right) \right]$$

$$= \sum_{n=1}^{\infty} C_{pn} C_{cn} \exp \left[-D_{es} t \frac{q_{cn}^2}{r^2} \right] \quad (\text{εξ. 17})$$

Όπου m και s η περιερχόμενη υγρασία και τα περιεχόμενα στερεά συστατικά, οι δείκτες $0, \infty$, αναφέρονται στις συγκεντρώσεις, αρχικά, κατά την ισορροπία και για κάθε χρονική στιγμή, αντιστοίχως D_{ew} D_{es} είναι οι δραστικοί συντελεστές διάχυσης για την υγρασία και τα στερεά, αντιστοίχως. Οι συντελεστές D_{ew} και D_{es} είναι ανεξάρτητοι των συγκεντρώσεων νερού και στερεών. Ο όρος C_{pn} ισούται με $2a(1+a)/(1+a^2q_{pn}^2)$ όπου q_n η μη μηδενική ρίζα της εξίσωσης $\tan(q_{cn}) = -aq_n$. Ακόμη, C_{cn} ισούται με $4a(1+a)/(4+4a+a^2q_{cn}^2)$ όπου q_n η μη μηδενική ρίζα της εξίσωσης $aq_n J_0(q_{cn}) + 2J_1(q_{cn}) = 0$. Οι τιμές $J_0(q_{cn})$ και $J_1(q_{cn})$ υπολογίζονται από τις ρίζες της συνάρτησης Bessel μηδενικής και πρώτης τάξης, αντίστοιχα, όπου το A ορίζεται ως $\frac{1}{A^2} = \frac{1}{R^2} \left[1 + \left(\frac{r}{l} \right)^2 \left(\frac{q_{pn}}{q_{cn}} \right)^2 \right]$. Για ένα απειρου μήκους κύλινδρο, $l \gg r$ και $A = r$.

Για αριθμό Fourier (D_{et}/A^2) $> 0,1$, οι εξισώσεις 16 και 17 μετατρέπονται στις εξισώσεις :

$$-\ln \left(\frac{M_r}{C_{pl} C_{cl}} \right) = [D_{ew} t \left(\frac{q_{pl}^2}{l^2} + \frac{q_{cl}^2}{r^2} \right)] \quad (\text{εξ. 18})$$

(εξ. 19)

$$-\ln\left(\frac{S_r}{C_{pl}C_{cl}}\right) = [D_{es}t\left(\frac{q_{pl}^2}{l^2} + \frac{q_{cl}^2}{r^2}\right)]$$

Οι συντελεστές D_{ew} και D_{es} μπορεί να υπολογιστούν από τις κλίσεις των διαγραμμάτων $-\ln\left(\frac{M_r}{C_{pl}C_{cl}}\right)$ και $-\ln\left(\frac{S_r}{C_{pl}C_{cl}}\right)$ αντίστοιχα, ως προς το χρόνο t .

Οι παραδοχές που έχουν γίνει για την εφαρμογή του 2^{ου} νόμου του Fick είναι (Falade O. Kolawole et al., 2007):

- Η συγκέντρωση του ωσμωτικού διαλύματος κατά την αφυδάτωση παραμένει σταθερή.
- Η επιφανειακή αντίσταση θεωρείται αμελητέα σε σχέση με την εσωτερική.
- Κατά την ωσμωτική αφυδάτωση δεν παρουσιάζεται συρρίκνωση.
- Η θερμοκρασία κατανέμεται ομοιόμορφα.

5.4.1.2 Προσδιορισμός των μεταβλητών απόκρισης κατά την ωσμωτική αφυδάτωση (εφαρμογή της μεθοδολογίας RSM)

Επιλέχθηκε ένα πολυωνυμικό μοντέλο δευτέρου βαθμού για την περιγραφή των μεταβλητών απόκριση Y (WL, SG, a_w , DE, σκληρότητα) ως συνάρτηση των παραγοντικών μεταβλητών X_i (C_{GI} στο ωσμωτικό διάλυμα 50, 60 και 70%, θερμοκρασία 25, 35 και 45°C, χρόνος ώσμωσης 30, 60 και 90 min).

$$Y = a_0 + \sum a_i X_i + \sum a_{ii} X_i^2 + \sum a_{ij} X_i X_j \quad (\text{εξ. 20})$$

Όπου:

a_0 μία σταθερά

a_i αντιπροσωπεύει έναν γραμμικός συντελεστή

a_{ii} αντιπροσωπεύει έναν τετραγωνικό συντελεστή

a_{ij} τις επιδράσεις αλληλεπίδρασης των παραγόντων

Από τα πειραματικά αποτελέσματα, υπολογίστηκαν οι συντελεστές του μοντέλου με μη γραμμική παλινδρόμηση χρησιμοποιώντας το Minitab. Οι μεταβλητές που παρουσιάζονται σε γραμμικούς όρους αντιπροσωπεύουν τις συντεταγμένες της μέγιστης προβλεπόμενης τιμής, ενώ αυτές σε τετραγωνικούς όρους αντιπροσωπεύουν την επιφανειακή καμπυλότητα και οι πολλαπλασιασμοί των παραγόντων αντιπροσωπεύουν τις κατευθύνσεις των αξόνων του γεωμετρικού σχήματος που προκύπτει από την τομή της επιφάνειας. Ένας θετικός συντελεστής της εξίσωσης υποδηλώνει μία επίδραση που προωθεί την απόκριση, ενώ μία αρνητική τιμή υποδεικνύει μία αντίστροφη σχέση μεταξύ του παράγοντα και της απόκρισης. Η ποιότητα αυτών των μοντέλων και η δυνατότητά τους για αυτές τις προβλέψεις εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τους συντελεστές διακύμανσης. Μόλις υπολογιστούν οι συντελεστές της πολυωνυμικής εξίσωσης και κατασκευαστεί το μοντέλο, εφαρμόζεται η ανάλυση της διακύμανσης για να αξιολογηθεί κατά πόσο καλά αντιπροσωπεύει τα δεδομένα το μοντέλο. Για το σκοπό αυτό, χρησιμοποιείται η σχετιζόμενη P-τιμή ως ένδειξη στατιστικής σημαντικότητας.

5.4.2 Β' θεματική ενότητα (μελέτη διατηρησιμότητας δειγμάτων τομάτας υπό κατάψυξη)

5.4.2.1 Κινητικά μοντέλα ποιοτικής υποβάθμισης και έλεγχος διατηρησιμότητας της κατεψυγμένης ντομάτας

Με βάση τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις μετρήσεις για τους ποιοτικούς δείκτες καθ' όλη την διάρκεια του πειράματος της διατηρησιμότητας αναζητείται η κατάλληλη τάξη της αντίδρασης που περιγράφει την ποιοτική αλλοίωση. Η γενική σχέση που εκφράζει την ποιοτική υποβάθμιση με τον χρόνο κατάψυξης είναι:

$$\frac{dP}{dt} = k P^n \quad (\text{εξ. 21})$$

Όπου:

P ο ποιοτικός δείκτης που εξετάζεται κάθε φορά (υφή, χρώμα, λυκοπένιο κ.α)
k η σταθερά του ρυθμού αντίδρασης
n η τάξη της αντίδρασης

Με βάση την εξίσωση που προκύπτει για κάθε δείκτη ποιότητας από τα πειραματικά αποτελέσματα στο πείραμα της διατηρησιμότητας προκύπτουν η τάξη της αντίδρασης και οι σταθερές του ρυθμού αντίδρασης (k) για κάθε θερμοκρασία αποθήκευσης. Έπειτα γίνεται χρήση της εξίσωσης Arrhenius, με σκοπό της συσχέτιση της σταθεράς του ρυθμού αντίδρασης με την θερμοκρασία κατάψυξης, για να βρεθεί η ενέργεια ενεργοποίησης (Zaritzky, 2008; Ταούκης Π. & Ωραιοπούλου Β., 2009c).

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{ή} \quad k = k_{ref} \exp\left[-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right] \quad (\text{εξ. 22})$$

Όπου:

k_0 ο προεκθετικός παράγοντας
 k_{ref} ο ρυθμός στη θερμοκρασία αναφοράς T_{ref}
 E_a η ενέργεια ενεργοποίησης (kJ/mol)
R η παγκόσμια σταθερά των αερίων η οποία ισούται με 8,314 J/molK
 T_{ref} η θερμοκρασία αναφοράς (στη μελέτη -18 °C)

Η ενέργεια ενεργοποίησης υπολογίζεται μέσω της κατασκευής διαγράμματος με τετμημένη το $\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)$ και τεταγμένη το $\ln k$. Υψηλή τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης σημαίνει ότι η αντίδραση επηρεάζεται σημαντικά από την θερμοκρασία ενώ χαμηλή τιμή υποδηλώνει μικρή μεταβολή της σταθεράς του ρυθμού αντίδρασης (Zaritzky, 2008).

Λαμβάνοντας υπόψη τα κινητικά μοντέλα ποιοτικής αλλοίωσης μπορεί να προσδιοριστεί η διάρκεια ζωής του κατεψυγμένου τρόφιμου (θ_s). Ο δείκτης ποιότητας που χρησιμοποιούμε για να υπολογίσουμε την διατηρησιμότητα του τρόφιμου, επηρεάζει άμεσα την ίδια. Ως ποιοτικός δείκτης απόρριψης μπορεί να χρησιμοποιηθεί η απώλεια βιταμίνης C, της οποίας το αποδεκτό

όριο απώλειας είναι έως 70%. Σημαντικοί ποιοτικοί δείκτες αποτελούν και τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του τρόφιμου και η αποδοχή του προϊόντος, των οποίων τα όρια καθορίζονται από τους δοκιμαστές, με όριο αποδεκτότητας τη βαθμολογία γενικής αποδοχής 5/9 (Dermesonliuoglu E. et al., 2015). Ακόμη πραγματοποιήθηκε και πείραμα επαλήθευσης των κινητικών μοντέλων που χρησιμοποιήθηκαν, μέσω του πειράματος σε μεταβαλλόμενες συνθήκες.

Στα πειράματα διατηρησιμότητας για να παρουσιαστεί η συνολική επίδραση της μεταβολής της θερμοκρασία στην ποιότητα του δείγματος, εισάγεται η έννοια της δραστικής ή ισοδύναμης θερμοκρασίας (Effective Temperature- T_{eff}). Η T_{eff} ορίζεται ως η σταθερή θερμοκρασία μετά την έκθεση του τροφίμου σε αυτή για το συγκεκριμένο χρονικό διάστημα κατεργασίας (t_{tot}), επιφέρει τα ίδια αποτελέσματα όσον αφορά τα ποιοτικά χαρακτηριστικά, τα οποία επιφέρει το μεταβαλλόμενο χρονοθερμοκρασιακό προφίλ. Ο προσδιορισμός της θερμοκρασίας αυτή στηρίζεται στο μοντέλο Arrhenius και υπολογίζεται από την εξίσωση (Dermesonliuoglou et al., 2007b)

$$\int_0^t k(T)dt = k_{ref} \exp \left[-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_{eff}} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right] t_{tot} \rightarrow$$

$$T_{eff} = \left[\frac{1}{T_{ref}} - \frac{E_a}{R} \frac{\ln(\int_0^t k(T)dt)}{k_{ref} t_{tot}} \right]^{-1} \quad (\text{εξ. 23})$$

Όπου:

T_{eff} η δραστική θερμοκρασία

T_{ref} η θερμοκρασία αναφοράς, η οποία αντιστοιχεί στους -18 °C

$k(T)$ ο ρυθμός σε οποιαδήποτε θερμοκρασία

k_{ref} ο ρυθμός στην θερμοκρασία αναφοράς T_{ref}

E_a η ενέργεια ενεργοποίησης (kJ/mol)

R η παγκόσμια σταθερά των αερίων ίση με 8,314 J/molK

t_{tot} ο συνολικός χρόνος κατεργασίας

Ακόμη, για την σύγκριση των κινητικών μοντέλων υποβάθμισης των ποιοτικών δεικτών κατά την εφαρμογή του μεταβαλλόμενου θερμοκρασιακού προφίλ και της δραστικής θερμοκρασίας υπολογίζεται το σφάλμα παλινδρόμηση (Regression Error, %RE) από την εξίσωση:

$$\%RE = \frac{Y_{\text{πειραματικό}} - Y_{\text{θεωρητικό}}}{Y_{\text{πειραματικό}}} \quad (\text{εξ. 24})$$

Κεφάλαιο 6: Αποτελέσματα και συζήτηση

6.1 Πρώτη θεματική ενότητα: Εφαρμογή ωσμωτικής αφυδάτωσης και εξαγωγή κινητικών μοντέλων

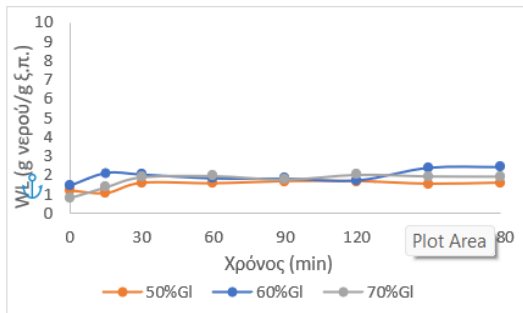
Κατά την πρώτη θεματική ενότητα πραγματοποιούνται πειράματα κινητικής της ωσμωτικής αφυδάτωσης σε διαφορετικές συνθήκες θερμοκρασίας και χρόνου με σκοπό να εξαχθούν συμπεράσματα για τις βέλτιστες συνθήκες ωσμωτικής επεξεργασίας τομάτας. Με βάση αυτά τα πειράματα περιγράφονται τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας που λαμβάνουν χώρα κατά την ώσμωση και προσδιορίζονται οι αντίστοιχοι δραστικοί συντελεστές διάχυσης νερού και στερεών με εφαρμογή της 2^{ης} εξίσωσης του Fick. Οι δείκτες που μετρήθηκαν κατά την διάρκεια των πειραμάτων αυτών περιλαμβάνουν την ενεργότητα νερού (a_w), την σκληρότητα, το χρώμα, την βιταμίνη C, το λυκοπένιο. Τα μεγέθη που υπολογίστηκαν είναι την απώλεια νερού (WL) και την πρόσληψη στερεών (SG).

6.1.1 Εφαρμογή ωσμωτικής αφυδάτωσης σε διαφορετικές θερμοκρασίες και συγκεντρώσεις

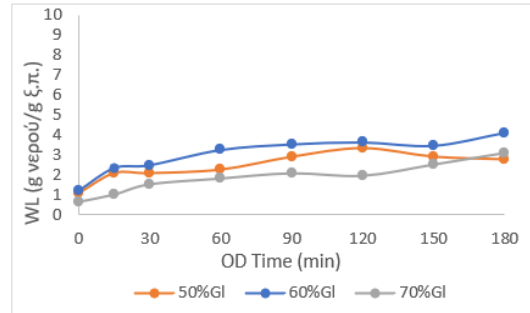
Για την μελέτη της ωσμωτικής αφυδάτωσης της ντομάτας έγιναν πειράματα σε ωσμωτικά διαλύματα διαφορετικής συγκέντρωσης γλυκερόλης, θερμοκρασίας και χρόνου επεξεργασίας. Οι θερμοκρασίες που διεξήχθησαν τα πειράματα ήταν 25, 35 και 45°C, οι περιεκτικότητες σε γλυκερόλη των διαλυμάτων 50%, 60% και 70% και λήφθηκαν δείγματα σε χρόνους 0, 15, 30, 60, 90, 120, 150 και 180 min. Παρακάτω παρουσιάζονται τα διαγράμματα απώλειας νερού (WL) και πρόσληψης στερεών (SG) σε δείγματα τομάτα κατά την διάρκεια της ωσμωτικής αφυδάτωσης στις συνθήκες που προ αναφέρθηκαν.

6.1.1.1 Απώλεια νερού

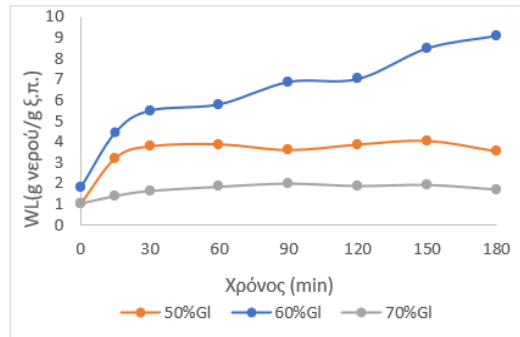
Στο Σχήμα 16 παρουσιάζεται η απώλεια νερού (WL) σε συνάρτηση με τον χρόνο ώσμωσης σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες (25, 35 και 45°C) και με τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις γλυκερόλης (50%, 60%, 70%). Φαίνεται ότι με την πάροδο του χρόνου η απώλεια νερού αυξάνεται συνεχώς. Αυτό κρίνεται λογικό, καθώς όσο τα δείγματα βρίσκονται μέσα στο ωσμωτικό διάλυμα η μεταφορά νερού από το εσωτερικό τους στο ωσμωτικό διάλυμα συνεχίζεται μέχρι το σύστημα να φτάσει σε ισορροπία. Φαίνεται επίσης πως η θερμοκρασία επηρεάζει άμεσα την απώλεια νερού κατά την διάρκεια της ωσμωτικής αφυδάτωσης αφού στους 45°C μεγιστοποιείται. Σε χρόνο $t=0$, δηλαδή στον χρόνο που έγινε η εμφύσηση των δειγμάτων στον ωσμωτικό διάλυμα, υπάρχει σχεδόν ακαριαία απώλεια νερού, καθώς η μεταφορά μάζας ξεκινά αμέσως μόλις το δείγμα έρθει σε επαφή με το ωσμωτικό διάλυμα. Παρατηρείται επίσης από τα διαγράμματα ο αυξημένος ρυθμός απώλειας νερού στα πρώτα λεπτά της διεργασίας (30-60 λεπτά), ενώ με την πάροδο του χρόνου μειώνεται και αργότερα σταθεροποιείται. Η συγκέντρωση της γλυκερόλης φαίνεται πως έχει ιδιαίτερη επίδραση στην απώλεια νερού, όπως φαίνεται από τα διαγράμματα. Τα πειράματα που διεξήχθησαν με συγκέντρωση γλυκερόλης 60% ξεχωρίζουν σε κάθε θερμοκρασία με την απώλεια νερού να είναι αυξημένη. Αυτό συμβαίνει καθώς τα φαινόμενα μεταφοράς αυξάνονται με την αύξηση της συγκέντρωσης της γλυκερόλης, ωστόσο η απώλεια νερού του πειράματος με 70% γλυκερόλη φαίνεται πως αυξάνεται με πολύ αργό ρυθμό. Η υψηλή περιεκτικότητα του διαλύματος σε γλυκερόλη πιθανόν να εμπόδιζε τα υπόλοιπα συστατικά (NaCl , CaCl_2) να διαλυθούν πλήρως, όπως αναφέρουν οι (Madaeni S.S. & Khodabakhshi A., 2008; Ramya V. & Jain N. K., 2017). Οι γραμμές στα διαγράμματα έχουν τοποθετηθεί για να ενώνουν τα σημεία, ώστε να διευκολυνθεί η απεικόνιση της τάσης των δειγμάτων.



(α)



(β)

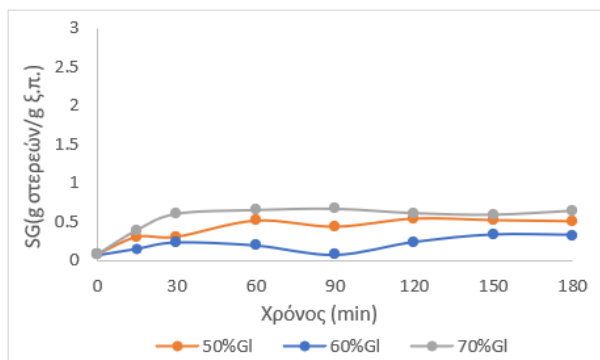


(γ)

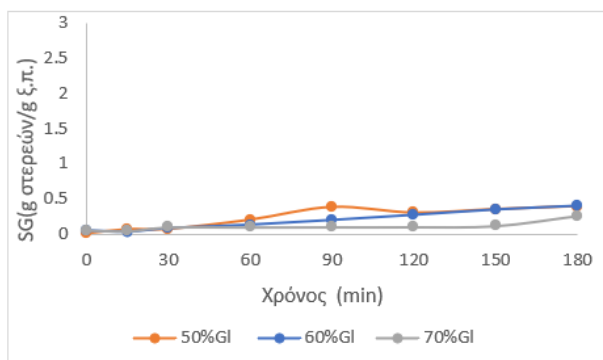
Σχήμα 16: Απώλεια νερού (g νερού/ g αρχικού ξηρού βάρους) για δείγματα τομάτας που έχουν υποστεί ωσμωτική αφυδάτωση σε διαλύματα με διαφορετικές περιεκτικότητες σε γλυκερόλη (50, 60 και 70% w/w) και σε διαφορετικές θερμοκρασίες (α) 25°C, (β) 35°C και (γ) 45°C

6.1.1.2 Πρόσληψη στερεών

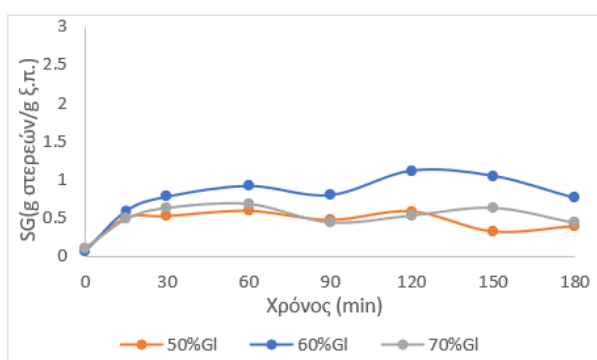
Στα Σχήμα 17 παρουσιάζεται η πρόσληψη στερεών (SG), η οποία οφείλεται στη μεταφορά της γλυκερόλης και των αλάτων του ωσμωτικού διαλύματος στο εσωτερικό των κυττάρων των δειγμάτων τομάτας κατά την διάρκεια της διεργασίας, αλλά και στην κατακράτηση συστατικών στην επιφάνεια του φυτικού ιστού κατά την εμβάπτιση. Ο ρυθμός πρόσληψης στερεών παρατηρείται πως είναι αυξημένος στην αρχή της διεργασίας (30-60 λεπτά) (Kaymak-Ertekin Figen & Sultanoğlu Mustafa, 2000). Φαίνεται ότι η μεταβολή της θερμοκρασίας από τους 25°C στους 35°C δεν επηρεάζει σημαντικά την πρόσληψη στερεών από την τομάτα ενώ η μεταβολή της θερμοκρασία από τους 35°C στους 45°C παίζει σημαντικό ρόλο καθώς η πρόσληψη στερεών σχεδόν διπλασιάζεται. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι επηρεάζεται η διαπερατότητα της μεμβράνης με την αύξηση της θερμοκρασίας με αποτέλεσμα την αύξηση των μεταφορών μάζας (Dermesonliouglou et al., 2007b).



(α)



(β)



(γ)

Σχήμα 17: Πρόσληψη στερεών (SG g στερεών/ g αρχικού ξηρού βάρους) για δείγματα τομάτας που έχουν υποστεί ωσμωτική αφυδάτωση σε διαλύματα με διαφορετικές περιεκτικότητες σε γλυκερόλη (50, 60 και 70% w/w) και σε διαφορετικές θερμοκρασίες (α) 25°C, (β) 35°C και (γ) 45°C

Πίνακας 10: Δραστικοί συντελεστές διάχυσης νερού ($D_{ew,w}$) και στερεών ($D_{es,s}$) για τις θερμοκρασίες της ωσμωτικής αφυδάτωσης (25, 35 και 45°C) και για συγκεντρώσεις διαλύματος σε γλυκερόλη (50, 60 και 70%)

25°C				
	Deff,W	R ²	Deff,S	R ²
50%	4.17E-10	0.810111	1.62E-09	0.78495
60%	9.76E-10	0.877019	1.09E-09	0.672659
70%	9.69E-10	0.888261	1.14E-09	0.735833
35°C				
	Deff,W	R ²	Deff,S	R ²
50%	1.26E-09	0.73827	1.17E-09	0.84398
60%	1.18E-09	0.76832	6.02E-10	0.83613
70%	8.88E-10	0.82090	3.25E-10	0.79977

	45°C			
	Deff,W	R ²	Deff,S	R ²
50%	1.3E-09	0.76251	8.54E-10	0.83789
60%	1.45E-09	0.90149	1.46E-09	0.87114
70%	1.51E-09	0.87316	7.84E-10	0.77212

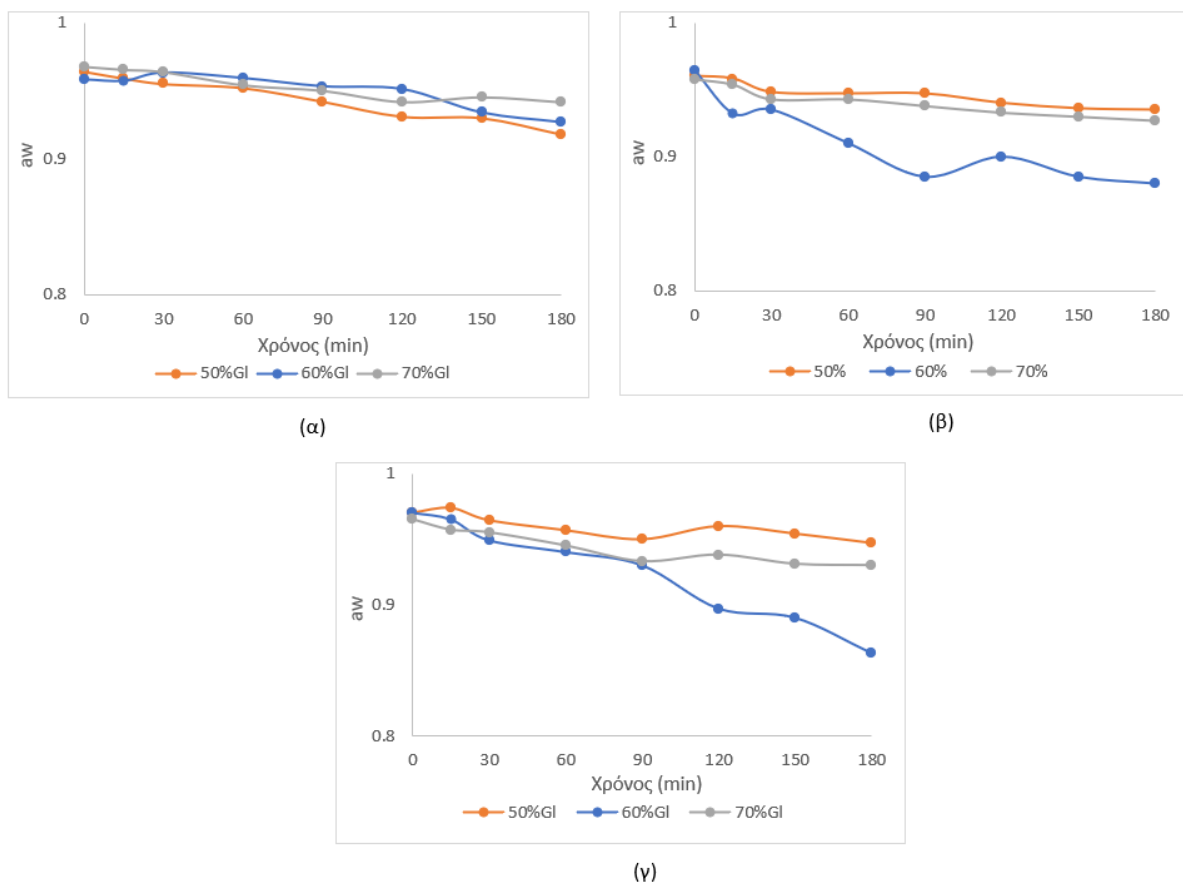
Από τον παραπάνω πίνακα μπορεί να παρατηρηθεί πως οι δραστικοί συντελεστές διάχυσης νερού αυξάνονται όσο αυξάνεται και η θερμοκρασία διεξαγωγής του πειράματος. Αντίθετα, παρατηρείται πως με την άνοδο της θερμοκρασίας οι δραστικοί συντελεστές διάχυσης στερεών μειώνονται. Όσον αφορά την συγκέντρωση, οι συντελεστές διάχυσης του νερού φαίνεται να αυξάνονται, ενώ οι συντελεστές διάχυσης στερεών παρατηρείται ότι μειώνονται όσο αυξάνεται η συγκέντρωση γλυκερόλης στο διάλυμα. Ενώ σε άλλες έρευνες (Beristain C.I. et al., 1990; Mauro & Menegalli Florencia Cecilia, 2007; Telis et al., 2004) παρατηρήθηκε αύξηση του συντελεστή διάχυσης νερού και στερεών με αύξηση της θερμοκρασίας και της συγκέντρωσης, στην μελέτη μας παρατηρείται το αντίθετο για τον συντελεστή διάχυσης στερεών. Η συμπεριφορά των συντελεστών με την αύξηση της θερμοκρασίας μπορεί να αποδοθεί στην αυξημένη κινητική ενέργεια των μορίων του νερού σε υψηλότερες θερμοκρασίες, που διευκολύνει την μετακίνηση μέσα από τον ιστό της τομάτας. Παράλληλα η αύξηση της θερμοκρασίας μπορεί να προκαλέσει αλλαγές στην δομή του ιστού ή να επηρεάσει το πορώδες προκαλώντας δυσκολία στην μεταφορά στερεών στοιχείων. Επίσης η αύξηση της συγκέντρωσης αυξάνει την ωσμωτική πίεση η οποία επιταχύνει την μετακίνηση των μορίων νερού, ενώ τα σωματίδια του διαλύματος έχουν αυξημένη πυκνότητα, το οποίο προσθέτει εμπόδιο στην μετακίνηση τους.

6.1.1.3 Ενεργότητα νερού

Με βάση τις πειραματικές μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν, κατασκευάστηκαν διαγράμματα της ενεργότητας νερού (a_w) συναρτήσει του χρόνου ώσμωσης για κάθε συνθήκη θερμοκρασίας (25, 35, 45°C) και συγκέντρωσης διαλύματος σε γλυκερόλη (50, 60, 70%) προκειμένου να μελετηθεί πώς μειώνεται το a_w κατά την διάρκεια της ωσμωτικής αφυδάτωσης και πως η μείωση αυτή σχετίζεται με τις συνθήκες του πειράματος. Τα διαγράμματα αυτά παρουσιάζονται στο παρακάτω σχήμα.

Όπως ήταν αναμενόμενο η ενεργότητα νερού ξεκινά να μειώνεται από τα πρώτα λεπτά της διεργασίας και καθ' όλη την διάρκειά της. Παρατηρείται ότι η θερμοκρασία έχει σημαντική

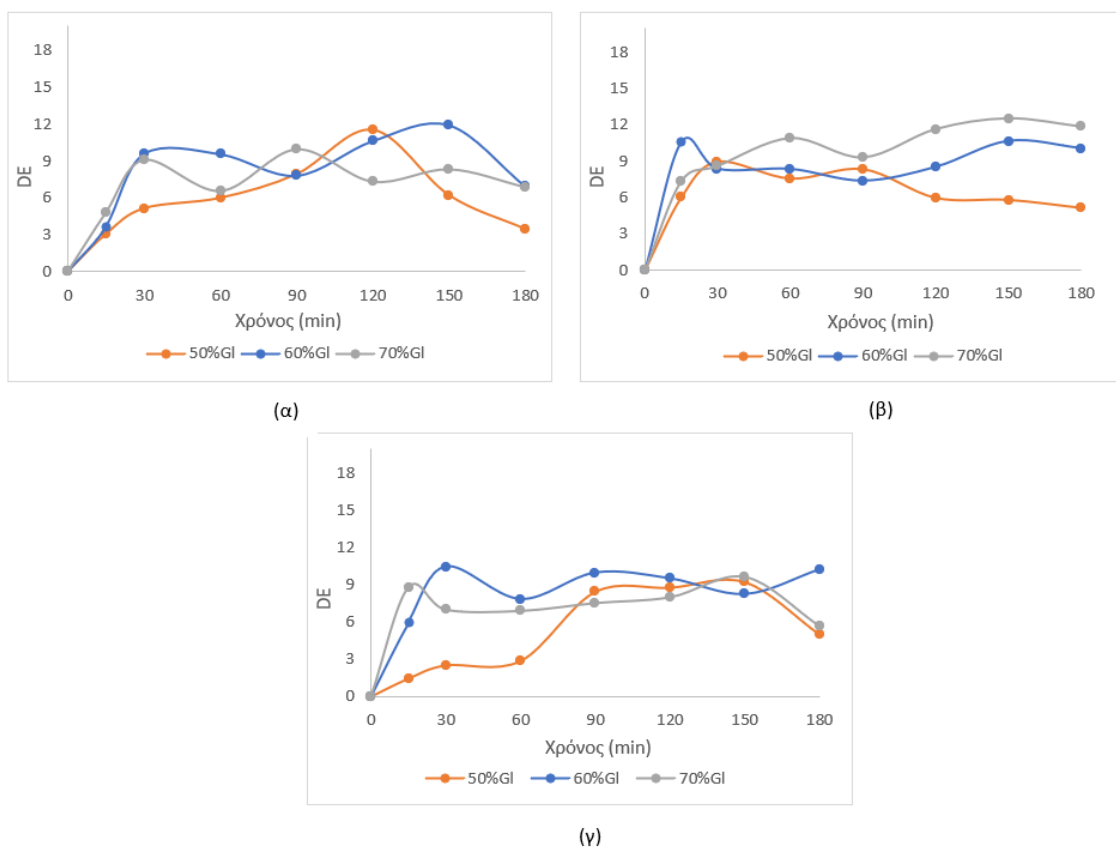
επίδραση στην μείωση της ενεργότητας καθώς όσο αυξάνεται, η ενεργότητα νερού μειώνεται με υψηλότερο ρυθμό (Beristain C.I. et al., 1990; Nieto et al., 2013). Ιδιαίτερη μείωση φαίνεται να επιτυγχάνεται στους 45°C με το διάλυμα 60% σε γλυκερόλη, το οποίο στα 180 λεπτά έχει φτάσει την τιμή της ενεργότητας νερού σχεδόν στο 0,85. Με την αύξηση της συγκέντρωσης του διαλύματος φαίνεται να αυξάνεται ο ρυθμός μείωσης της ενεργότητας, με μεγαλύτερη μείωση να έχει το διάλυμα με 60% γλυκερόλη. Από μελέτες (Madaeni S.S. & Khodabakhshi A., 2008; Ramya V. & Jain N. K., 2017), έχει παρατηρηθεί ότι η μεγάλη συγκέντρωση σακχάρου στο ωσμωτικό διάλυμα μπορεί να εμφανίσει εμπόδια στην διάλυση των υπόλοιπων συστατικών στο διάλυμα, για αυτό και παρατηρείται μικρότερος ρυθμός μείωσης ενεργότητας νερού για το διάλυμα με 70% συγκέντρωση.



Σχήμα 18: Ενεργότητα νερού (a_w) για δείγματα τομάτας που έχουν υποστεί ωσμωτική αφυδάτωση σε διαλύματα με διαφορετικές περιεκτικότητες σε γλυκερόλη (50, 60 και 70% w/w) και σε διαφορετικές θερμοκρασίες (α) 25°C, (β) 35°C και (γ) 45°C

6.1.1.4 Χρώμα

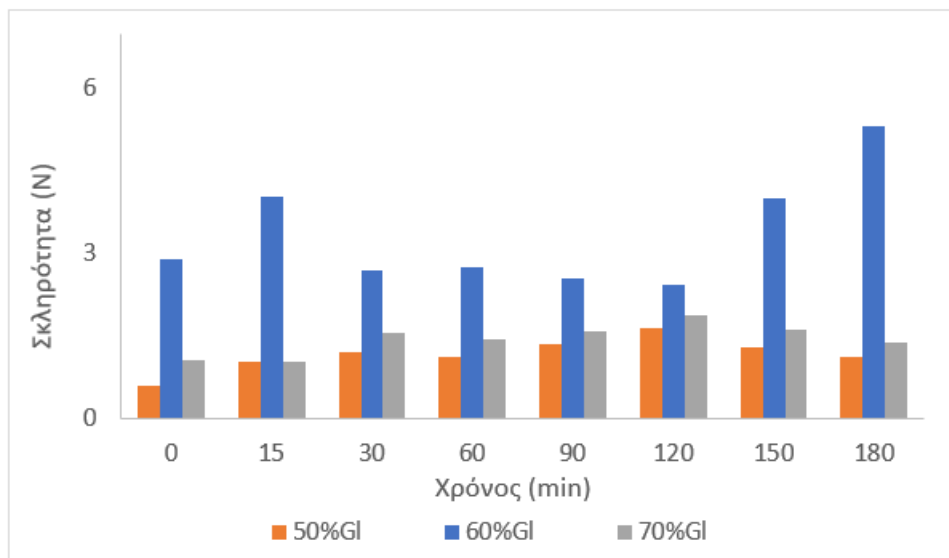
Το τοματίνι χαρακτηρίζεται από το έντονο κόκκινο τους χρώμα το οποίο χρησιμοποιείται και ως δείκτης ποιότητας του. Παρακάτω (Σχήμα 19) παρουσιάζονται τα διαγράμματα της συνολικής μεταβολής του χρώματος (DE) των επεξεργασμένων (ωσμο-αφυδατωμένων) δειγμάτων καθ' όλη την διάρκεια της ωσμωτικής αφυδάτωσης (3 ώρες) και σε θερμοκρασίες 25, 35 και 45°C. Παρατηρείται πως η θερμοκρασία δεν επιδρά στην μεταβολή του χρώματος, καθώς σε κάθε θερμοκρασία η μεταβολή βρίσκεται στο εύρος των τιμών 6-9. Οι ρυθμοί της μεταβολής χρώματος και για τις τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες φαίνεται να είναι αυξημένοι στα πρώτα στάδια της διεργασίας (30-60 λεπτά) και ύστερα να σταθεροποιούνται. Ωστόσο ούτε η συγκέντρωση φαίνεται να έχει σημαντική επίδραση στην μεταβολή του χρώματος, πέρα από τα αρχικά στάδια στα οποία το διάλυμα με 60% συγκέντρωση έχει τον υψηλότερο ρυθμό μεταβολής, αλλά μετά σταθεροποιείται.



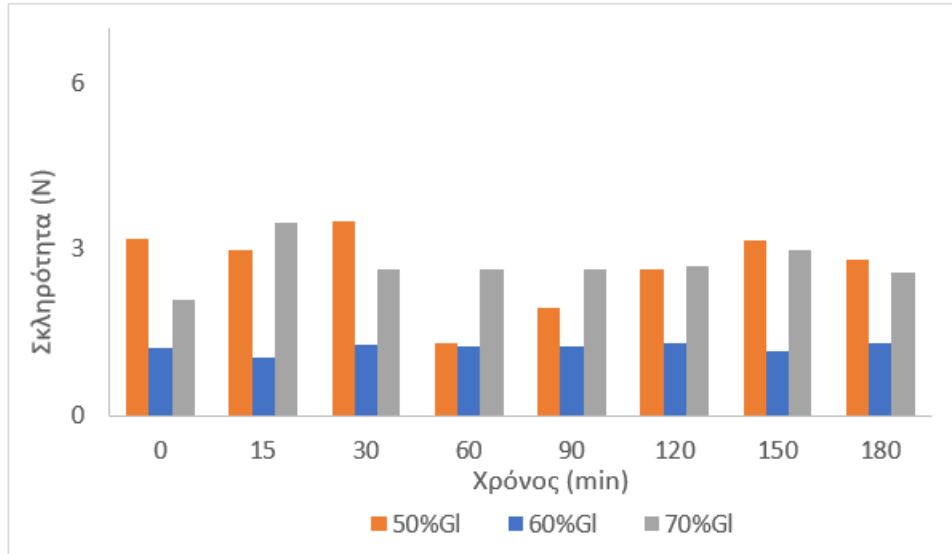
Σχήμα 19: Μεταβολή χρώματος (DE) για δείγματα τομάτας που έχουν υποστεί ωσμωτική αφυδάτωση σε διαλύματα με διαφορετικές περιεκτικότητες σε γλυκερόλη (50, 60 και 70% w/w) και σε διαφορετικές θερμοκρασίες (α) 25°C, (β) 35°C και (γ) 45°C

6.1.1.5 Σκληρότητα

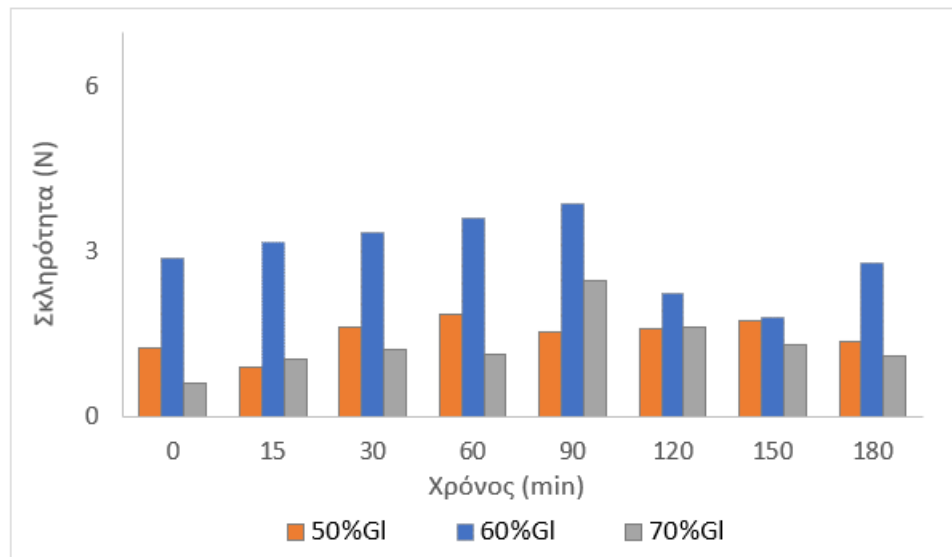
Η υφή του τρόφιμου και ειδικότερα η σκληρότητά του διαδραματίζει πολύ σημαντικό ρόλο στην αποδοχή του ίδιου από τους καταναλωτές. Η σκληρότητα της τομάτας συνδέεται άμεσα και με άλλα ποιοτικά χαρακτηριστικά της, όπως την ωριμότητα, την γλυκύτητα, το άρωμα της και έχει παρατηρηθεί ότι φρούτα τα οποία είναι μαλακά δεν έχουν τα επιθυμητά χαρακτηριστικά ούτε την ίδια αποδεκτότητα από τους καταναλωτές (Gharezi M. et al., 2012). Παρακάτω παρουσιάζονται τα διαγράμματα σκληρότητας στις 3 θερμοκρασίες (25, 35, 45°C) και στις 3 διαφορετικές συγκεντρώσεις γλυκερόλης (50, 60, 70%). Από τα διαγράμματα παρατηρείται πως η σκληρότητα δεν επηρεάζεται σημαντικά από την θερμοκρασία διεξαγωγής του πειράματος. Ακόμη φαίνεται πως η σκληρότητα των δειγμάτων στο διάλυμα με συγκέντρωση 60% έχει πολύ μικρές αυξομειώσεις σε όλες τις θερμοκρασίες της ωσμωτικής αφυδάτωσης.



(α)



(β)



(γ)

Σχήμα 20: Σκληρότητα (N) για δείγματα τομάτας που έχουν υποστεί ωσμωτική αφυδάτωση σε διαλύματα με διαφορετικές περιεκτικότητες σε γλυκερόλη (50, 60 και 70% w/w) και σε διαφορετικές θερμοκρασίες (α) 25°C, (β) 35°C και (γ) 45°C

6.1.1.6 Προσδιορισμός των παραγόντων αλληλεπίδρασης κατά την ωσμωτική αφυδάτωση με βάση τα πολυώνυμα (μεθοδολογία RSM)

Οι συντελεστές που προέκυψαν από τα πολυωνυμικά μοντέλα δευτέρου βαθμού και υποδεικνύουν τις επιδράσεις της θερμοκρασίας (X_1), του χρόνου επεξεργασίας (X_2) και της συγκέντρωσης της γλυκερόλης (X_3) στην απώλεια νερού (WL), την πρόσληψη στερεών (SG), την ενεργότητα νερού (a_w), την υφή (σκληρότητα) και το χρώμα (συνολική μεταβολή ΔΕ) των ωσμωτικά αφυδατωμένων δειγμάτων τομάτας παρουσιάζονται στον Πίνακα. Το σύμβολο του αστερίσκου στον πίνακα αντιπροσωπεύει τη στατιστική τιμή $P < 0,05$ και δείχνει ποιους συντελεστές (συνεισφορά κάθε παράγοντα γραμμική, τετραγωνική, αλληλεπίδραση) είναι στατιστικά σημαντικοί. Σύμφωνα με τους συντελεστές παλινδρόμησης οι τιμές WL, SG και σκληρότητας επηρεάζονται κυρίως από τη θερμοκρασία (α_1) όπως φαίνεται από τις υψηλότερες τιμές των αντίστοιχων παραγόντων και λιγότερο από τον χρόνο ώσμωσης και την συγκέντρωση της γλυκερόλης. Στατιστικά σημαντικοί συντελεστές φαίνεται από τον πίνακα ότι είναι η θερμοκρασία (α_1) για τη σκληρότητα και την απώλεια νερού. Σημαντική επίδραση έχουν επίσης οι συντελεστές $\alpha_{11}, \alpha_{22}, \alpha_{33}$ για την ενεργότητα νερού (a_w), για την μεταβολή χρώματος (DE) $\alpha_{11}, \alpha_{22}, \alpha_{33}$ και α_{13} ενώ για την πρόσληψη στερεών (SG) σημαντική επίδραση έχει μόνο ο συντελεστής α_{11} . Όσον αφορά το WL σημαντική επίδραση έχει ο συντελεστής α_{33} και για την σκληρότητα ο συντελεστής α_{22} .

Πίνακας 11: Συντελεστές των εξισώσεων β' βαθμού για τις μεταβλητές της απώλειας νερού (WL), πρόσληψης στερεών (SG), ενεργότητας νερού (a_w), σκληρότητας (Fmax) και μεταβολής χρώματος

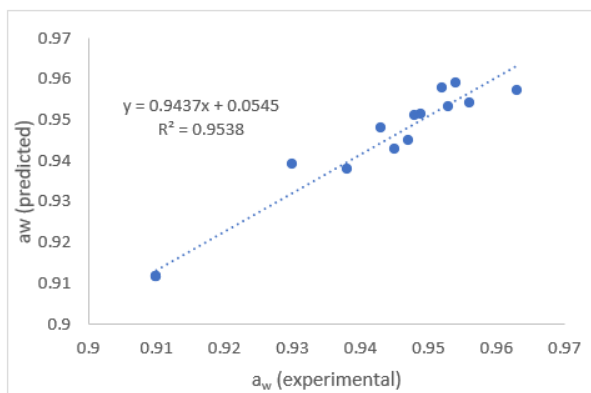
Coefficient	WL	SG	Aw	Σκληρότητα	DE
Constant a_0	4,889*	0,130	0,91000*	1,253*	7,498*
Linear					
a_1	1,340*	0,1727	-0,00525	0,398*	0,355
a_2	0,317	0,0228	-0,00437	-0,147	-0,273
a_3	-0,378	-0,0033	-0,00288	0,017	0,327
Quadratic					
a_{11}	-0,325	0,394*	0,02325*	0,374	-0,9418*
a_{22}	-0,504	0,055	0,01550*	1,490*	2,906*
a_{33}	-2,251*	0,086	0,01850*	-0,055	-1,624*
Interaction					
a_{12}	0,400	0,044	-0,00225	0,172	0,327
a_{13}	-0,602	-0,008	-0,00325	-0,076	1,511*
a_{14}	-0,067	-0,077	-0,00100	0,390	0,331
R²	0,8835	0,7993	0,9538	0,9503	0,9648

$$Y = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_3 + a_{11}X_1^2 + a_{22}X_2^2 + a_{33}X_3^2 + a_{12}X_1X_2 + a_{13}X_1X_3 + a_{23}X_2X_3$$

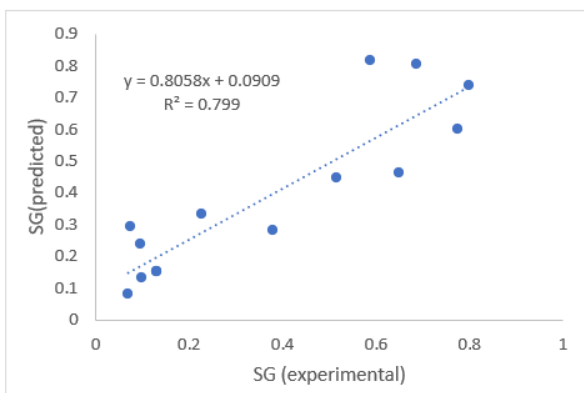
*P < 0,05. Στατιστικά σημαντικοί συντελεστές

Όπου X_1 η θερμοκρασία (°C), X_2 ο χρόνος διεξαγωγής του πειράματος (min), X_3 η συγκέντρωση της γλυκερόλης (%w/w).

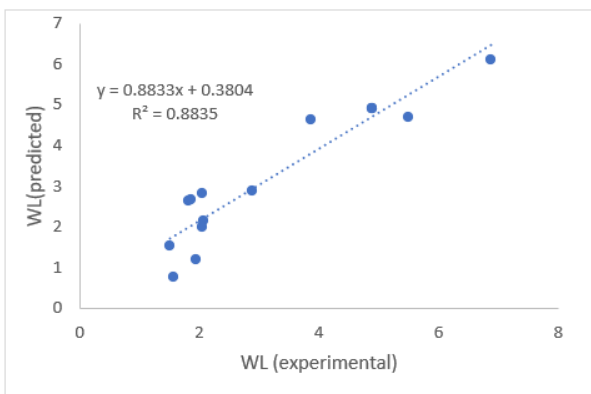
Στα παρακάτω διαγράμματα παρουσιάζονται οι πειραματικές και οι προβλεπόμενες τιμές για την βελτιστοποίηση. Όπως παρατηρείται όλα τα διαγράμματα βρίσκονται σε επίπεδο αποδεκτότητας ($R^2 > 0,8$ εκτός από το διάγραμμα πρόσληψης στερεών που βρίσκεται στο όριο).



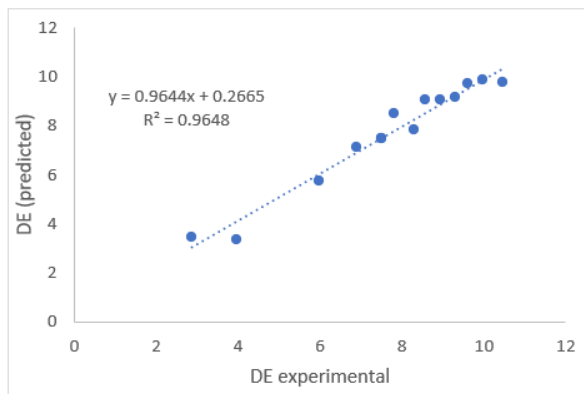
(α)



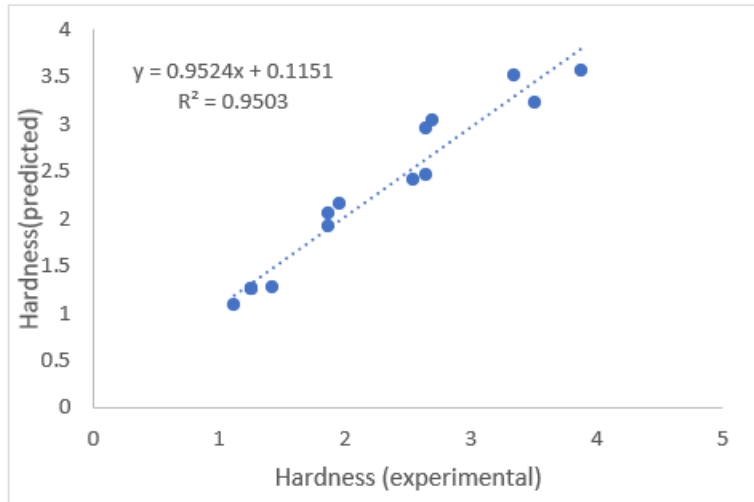
(β)



(γ)



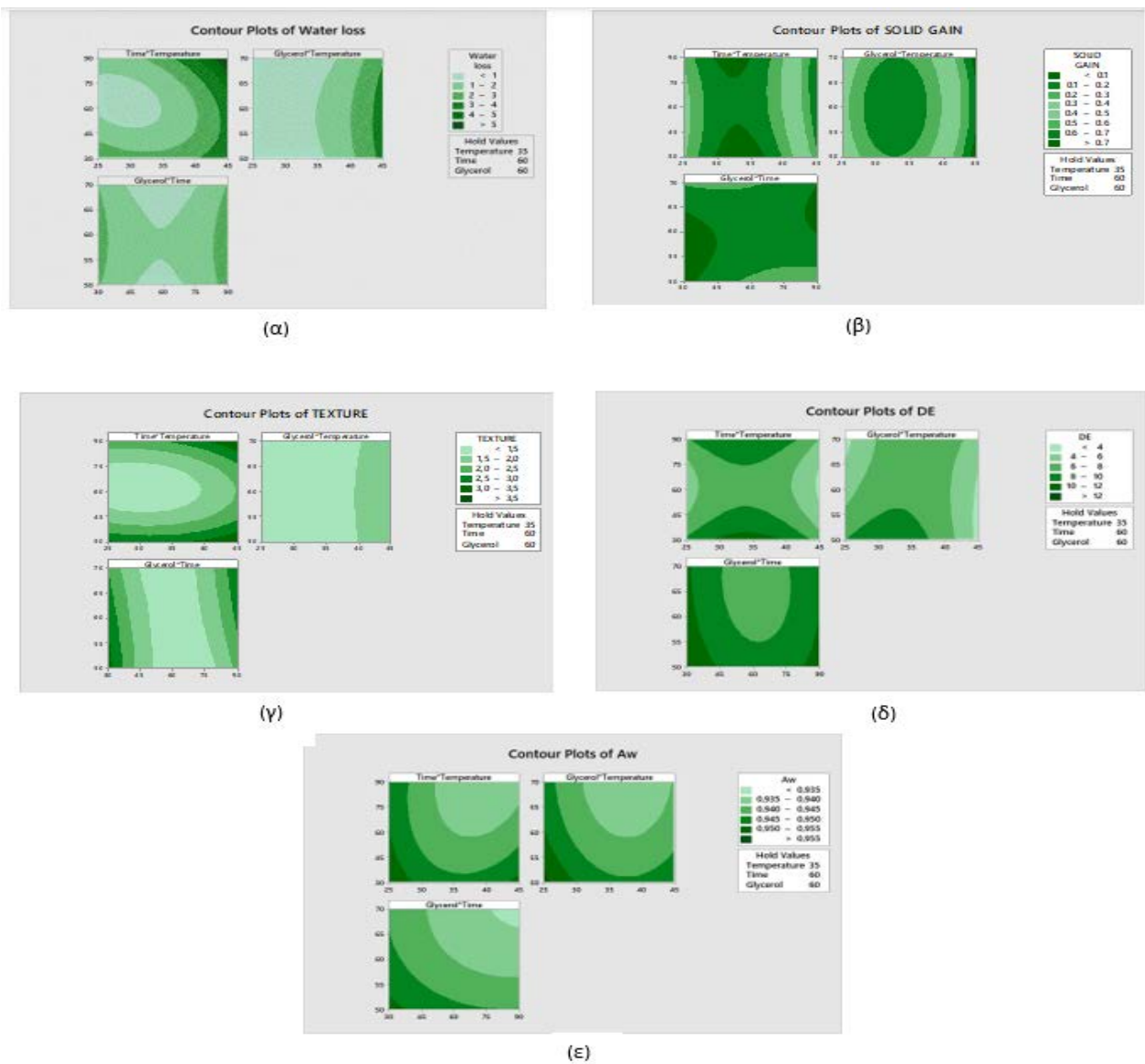
(δ)



(ε)

Σχήμα 21: Γραμμική συσχέτιση μεταξύ προβλεπόμενων και πειραματικών τιμών για τις αποκρίσεις (α) ενεργότητα νερού (a_w), (β) πρόσληψη στερεών (SG), (γ) απώλεια νερού (WL), (δ) μεταβολή χρώματος (DE) , (ε) σκληρότητα (Fmax)

Η μεθοδολογία απόκρισης επιφανειών (Response Surface Methodology-RSM) χρησιμοποιήθηκε για την μελέτη της επίδρασης των κύριων παραμέτρων της διαδικασίας της ωσμωτικής αφυδάτωσης στα φαινόμενα μεταφοράς μάζας. Για αυτόν τον σκοπό, σχεδιάστηκαν δισδιάστατα διαγράμματα καμπύλων, τα οποία αποτελούν μια γραφική αναπαράσταση που επιδεικνύει τη σχέση μεταξύ δυο ανεξάρτητων μεταβλητών σε ένα δισδιάστατο επίπεδο και μίας μεταβλητής απόκρισης μέσω καμπύλων ή περιοχών καμπύλων. Αυτά τα διαγράμματα παρέχουν μία καθαρή οπτική απεικόνιση του τρόπου με τον οποίο οι αλλαγές στις δύο μεταβλητές επηρεάζουν την απόκριση, με τις καμπύλες να συνδέουν τα σημεία ίσων τιμών απόκρισης. Οι καμπύλες που βρίσκονται κοντά υποδεικνύουν πιο γρήγορες αλλαγές, ενώ οι καμπύλες που είναι πιο μακριά υποδεικνύουν αργές μεταβάσεις στην μεταβλητή απόκρισης.



Σχήμα 22: Contour plots για (α) απώλεια νερού (WL), (β) πρόσληψη στερεών (SG), (γ) σκληρότητα (Fmax), (δ) μεταβολή χρώματος (DE), (ε) ενεργότητα νερού (a_w)

6.1.1.7 Βελτιστοποίηση των συνθηκών διεργασίας με βάση τη μεταφορά μάζας και τους δείκτες ποιότητας

Προκειμένου να βρεθούν οι τιμές των παραμέτρων της διεργασίας OD που πληρούν τα προκαθορισμένα κριτήρια (την ελαχιστοποίηση της τιμής της ενεργότητας νερού, την μεταβολή του χρώματος $DE \leq 8$ και την τιμή της απώλειας νερού $WL \leq 5$) εφαρμόστηκε η μέθοδος της συνάρτησης επιθυμητότητας και τα αντίστοιχα προφίλ της σύνθετης επιθυμητότητας απεικονίζονται στο παρακάτω σχήμα. Το άνω όριο αποδεκτότητας το οποίο τέθηκε για την μεταβολή του χρώματος επιλέχθηκε με την βοήθεια του οργανοληπτικού ελέγχου και της μελέτης των δεικτών ποιότητας, ενώ το άνω όριο για την απώλεια νερού τέθηκε με βάση την κινητική μελέτη, στην πρώτη θεματική ενότητα. Για την εφαρμογή της μεθοδολογίας, τα επίπεδα για καθεμία από τις λειτουργικές συνθήκες (θερμοκρασία, χρόνος OD, % συγκέντρωση γλυκερόλης) επιτράπηκε να λάβουν τιμές εντός του εύρους που εφαρμόστηκε κατά την πειραματική διαδικασία. Οι βέλτιστες συνθήκες λειτουργίας για τη θερμοκρασία διεργασίας, το χρόνο εμβάπτισης και τη συγκέντρωση γλυκερόλης ήταν 36°C, 72 min και 61%, αντίστοιχα.

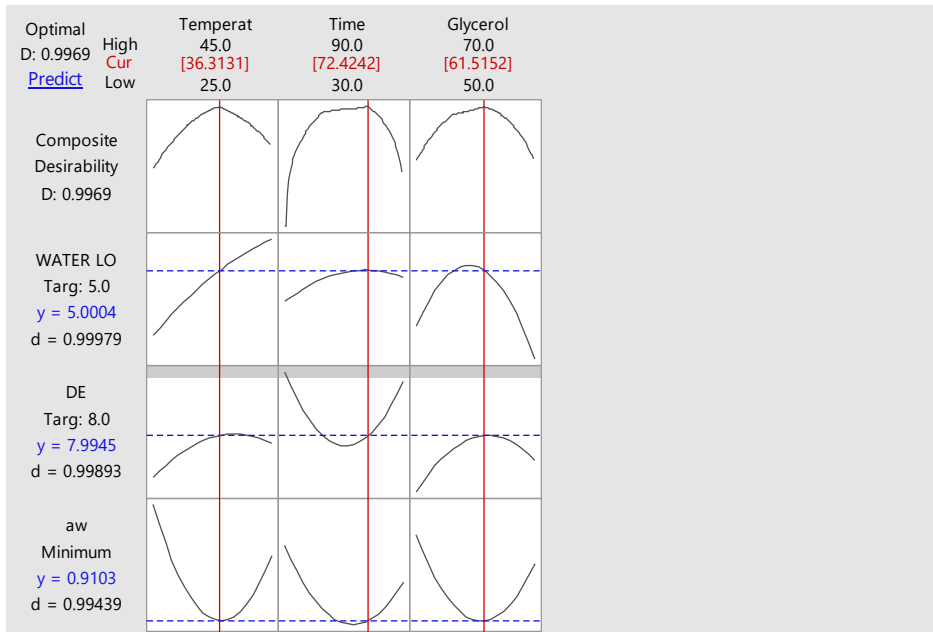
Στον παρακάτω πίνακα, εκτιμώνται οι θεωρητικές τιμές των εξαρτημένων μεταβλητών στις βέλτιστες συνθήκες που διεξάχθηκε το πείραμα, υπολογισμένες από τις πολυωνυμικές εξισώσεις δευτέρου βαθμού που αναπτύχθηκαν. Τα στοιχεία που παρουσιάζονται στον πίνακα επικυρώθηκαν με την διεξαγωγή μία ανεξάρτητης πειραματικής δοκιμής στις προβλεπόμενες βέλτιστες συνθήκες (validation test). Οι προβλέψεις επιβεβαιώθηκαν πειραματικά μέσω ανεξάρτητων πειραμάτων, με αποδεκτή απόκλιση το $\pm 20\%$ σε σύγκριση με τις προβλεπόμενες τιμές των μελετημένων παραγόντων. Στο Σχήμα παρουσιάζεται το διάγραμμα επιθυμητότητας της διαδικασίας, με τα κριτήρια που έχουν οριστεί για την βελτιστοποίηση. Το ατομικό επίπεδο επιθυμητότητας (συμβολίζεται με το γράμμα "d" για κάθε απόκριση) και η σύνθετη επιθυμητότητα (συμβολίζεται με το γράμμα "D" για την ολοκληρωμένη απόκριση) δείχνουν πόσο καλά μια συνδυασμένη μεταβλητή πληροί τους στόχους που έχουν οριστεί για τις αποκρίσεις. Η ατομική επιθυμητότητα (d) αξιολογεί τον βαθμό με τον οποίο οι ρυθμίσεις βελτιστοποιούν μία μόνο απόκριση (y), ενώ ο συνθετικός παράγοντας (D) αξιολογεί πόσο καλά οι ρυθμίσεις βελτιστοποιούν ένα ολοκληρωμένο κριτήριο. Σύμφωνα με τον αλγόριθμο που ακολουθήθηκε σε αυτήν την εργασία, η σύνθετη επιθυμητότητα υπολογίζεται μέσω του γεωμετρικού μέσου των ατομικών επιθυμητοτήτων για τις επιλεγμένες αποκρίσεις. Στην περίπτωση μας η συνθετική επιθυμητότητα ($D=0,99$) υποδεικνύει ότι οι ρυθμίσεις φαίνεται να

ικανοποιούν σημαντικά τον συνδυασμό των κριτηρίων που απαιτούνται. Αυτό κρίνεται λογικό εφόσον οι τιμές των ατομικών επιθυμητοτήτων είναι ($d=0,99$).

Πίνακας 12: Πειραματικές και προβλεπόμενες τιμές των αποκρίσεων στις βέλτιστες συνθήκες

	Πειραματικές τιμές	Προβλεπόμενες τιμές	% Σφάλμα
Ενεργότητα νερού (a_w)	0.9105	0,9117	0,1317
Μεταβολή χρώματος (DE)	6,240	7,4915	-18,022
Απώλεια νερού (WL)	4,88	4,8907	0,219
Πρόσληψη στερεών (SG)	0,13	0,1515	16,538
Σκληρότητα	2,084	1,2623	39,428

Η μέγιστη τιμή του σφάλματος, προκειμένου να θεωρηθούν αποδεκτές οι πειραματικές σύμφωνα με τις προβλεπόμενες τιμές είναι το $\pm 20\%$. Παρατηρείται πως η πειραματική τιμή της σκληρότητας ξεφεύγει από τα όρια (39,428). Διάφορες μελέτες έχουν δείξει πως η ποικιλομορφία της τομάτας μπορεί να επηρεάσει της σκληρότητά της μετά από ωσμωτική αφυδάτωση καθώς διάφορες ποικιλίες έχουν διαφορετική υφή, δομή και χημική σύσταση. Ορισμένες ποικιλίες τομάτας μπορεί να έχουν πιο λεπτό δέρμα και μαλακότερο κύτταρο, ενώ άλλες μπορεί να έχουν πιο πυκνή δομή ή περισσότερη σάρκα. Αυτές οι διαφορές στη δομή και τη χημική σύσταση μπορούν να επηρεάσουν τον τρόπο με τον οποίο αντιδρά η τομάτα στην ωσμωτική αφυδάτωση (Barrett M. Diane et al., 2010). Ακόμη πολλοί παράγοντες συμβάλλουν στην ανομοιομορφία της πρώτης ύλης συμπεριλαμβανομένων την ωρίμανσης των τοματών, της ποικιλίας και των καλλιεργητικών συνθηκών. Όταν η πρώτη ύλη είναι ανομοιόμορφη, σημαίνει ότι υπάρχουν ανισότητες στη σύνθεση, στην υφή και τη δομή των τοματών.



Σχήμα 23: Διάγραμμα επιθυμητότητας των αποκρίσεων

6.2 Δεύτερη θεματική ενότητα: Προσδιορισμός της διατηρησιμότητας του κατεψυγμένου τρόφιμου υπό ισοθερμοκρασιακές συνθήκες-επαλήθευση μοντέλων σε δυναμικές συνθήκες

Κατά την δεύτερη θεματική ενότητα παρακολουθούνται οι πιο σημαντικοί ποιοτικοί δείκτες των ωσμο-κατεψυγμένων τοματών, όπως η απώλεια υγρών, το χρώμα, η υφή η βιταμίνη C, το λυκοπένιο και τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά σε αποθήκευση υπό σταθερές θερμοκρασίες κάτω από το μηδέν. Ο στόχος ήταν να εξαχθεί κάποια μαθηματική έκφραση ανά δείκτη που να αποδίδει με αξιοπιστία την χρονική μεταβολή της ποιότητα του κατεψυγμένου τρόφιμου σε οποιαδήποτε θερμοκρασία αποθήκευσης, τόσο για τα ανεπεξέργαστα δείγματα (control) όσο και για αυτά που έχουν υποστεί ωσμωτική αφυδάτωση τις βέλτιστες συνθήκες, όπως προσδιορίστηκαν από την πρώτη θεματική ενότητα.

6.2.1 Ενεργότητα νερού

Κατά την αποθήκευση των δειγμάτων τομάτας στην κατάψυξη λαμβάνονταν μετρήσεις ενεργότητας νερού, pH και διαλυτών στερεών ($^{\circ}\text{Brix}$), οι οποίες παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα. Παρατηρήθηκε σταθερότητα στα μεγέθη αυτά καθ' όλη την διάρκεια των πειραμάτων. Η ενεργότητα νερού των ανεπεξέργαστων δειγμάτων (Control) είναι αρκετά αυξημένη ($a_w=0,95$), κάτι το οποίο ήταν αναμενόμενο καθώς η τομάτα περιέχει μεγάλη ποσότητα νερού. Τα δείγματα τα οποία είχαν υποστεί ωσμωτική αφυδάτωση φαίνεται ότι έχουν μειωμένη ενεργότητα νερού σε σχέση με τα ανεπεξέργαστα ($a_w=0,90-0,91$), κάτι που ήταν εξίσου αναμενόμενο λόγω της μεταφοράς νερού από το εσωτερικό της τομάτας στο ωσμωτικό διάλυμα.

Πίνακας 13: Μετρήσεις ενεργότητας νερού (a_w), pH και Brix για επεξεργασμένα (ωσμο-αφυδατωμένα δειγματα τομάτας

Δείγμα	a_w	pH	°Brix
Osmo (-5°C)	0,9122 ± 0,003	3,884 ± 0,036	19,991 ± 1,565
Osmo (-8°C)	0,9029 ± 0,005	3,908 ± 0,034	19,777 ± 1,064
Osmo (-14°C)	0,904 ± 0,006	3,893 ± 0,048	19,577 ± 0,950
Osmo (-23°C)	0,905 ± 0,005	3,920 ± 0,053	20,692 ± 1,026

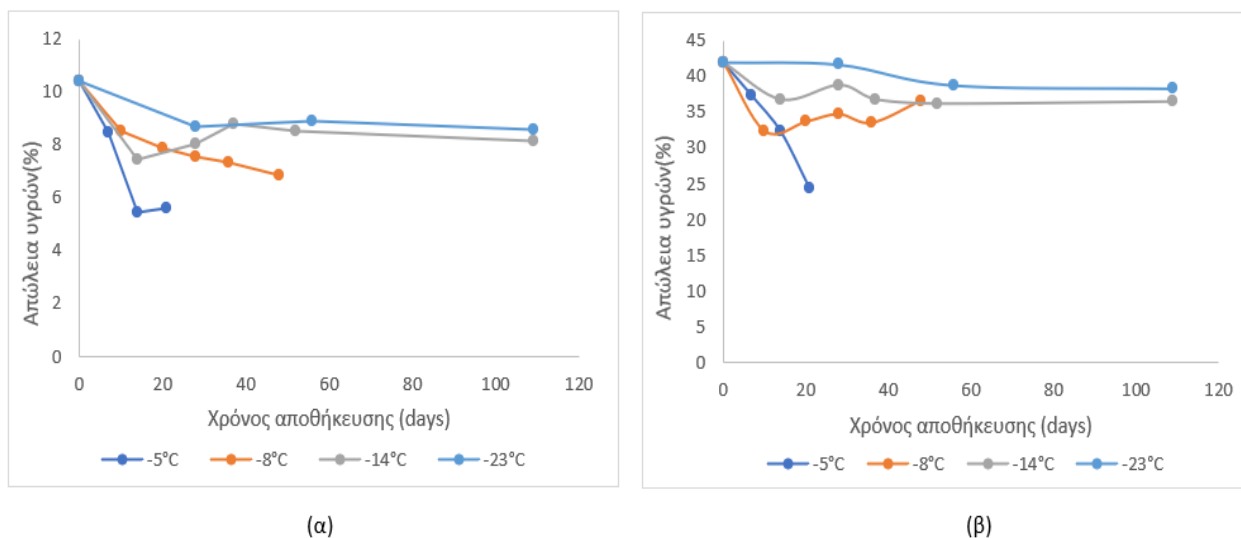
Πίνακας 14: Μετρήσεις ενεργότητας νερού (a_w), pH και Brix για επεξεργασμένα (ωσμο-αφυδατωμένα δειγματα τομάτας

Δείγμα	a_w	pH	°Brix
Control (-5°C)	0,953 ± 0,007	4,097 ± 0,024	8,058 ± 1,376
Control (-8°C)	0,960 ± 0,005	4,097 ± 0,022	9,519 ± 1,542
Control (-14°C)	0,946 ± 0,006	4,120 ± 0,041	8,680 ± 0,914
Control (-23°C)	0,943 ± 0,007	4,118 ± 0,010	8,992 ± 1,438

6.2.2 Απώλεια υγρών (drip loss) κατά την απόψυξη δειγμάτων τομάτας

Ένας πολύ σημαντικός δείκτης ποιότητας, ο οποίος επηρεάζει την συνολική ποιότητα και οργανοληπτική αποδοχή των κατεψυγμένων φυτικών προϊόντων είναι η απώλεια υγρών από το τρόφιμο. Ο συγκεκριμένος δείκτης επηρεάζεται άμεσα από την διεργασία κατάψυξης και τις συνθήκες αποθήκευσης κατά την κατάψυξη, αλλά και από την προ-κατεργασία της ωσμωτικής αφυδάτωσης.

Στα Σχήμα 24 απεικονίζεται η απώλεια υγρών, για επεξεργασμένα (ωσμο-αφυδατωμένα) και ανεπεξέργαστα (Control) δείγματα τομάτας ανά θερμοκρασία αποθήκευσης (-5°C, -8°C, -14°C, -23°C). Η εντελώς διαφορετική κλίμακα που έχουν τα δύο διαγράμματα, υποδηλώνει την πολύ μικρότερη απώλεια υγρών των επεξεργασμένων (ωσμο-κατεψυγμένων) δειγμάτων σε σχέση με τα ανεπεξέργαστα (Control) κατεψυγμένα δείγματα. Αυτό κρίνεται λογικό, καθώς κατά την διάρκεια της ωσμωτικής αφυδάτωσης μειώνεται η περιεκτικότητα των δειγμάτων σε ελεύθερο νερό, επομένως μετά την απόψυξη των ωσμο-αφυδατωμένων δειγμάτων η απώλεια υγρών είναι περιορισμένη. Σημαντική επίδραση στην απώλεια νερού των ανεπεξέργαστων δειγμάτων έχει και η δημιουργία κρυστάλλων, λόγω της μεγάλης ποσότητας νερού στο εσωτερικό τους (Rahman M. S. & Velez-Ruiz J. F., 2007; Talens P. et al., 2003). Αυτό μπορεί να προκαλέσει μηχανικές βλάβες στους κυτταρικούς ιστούς και αυτές με την σειρά τους οδηγούν σε υψηλές απώλειες υγρών καθώς ο ιστός δεν μπορεί να συγκρατήσει τα υγρά που περιέχονται στο τρόφιμο.

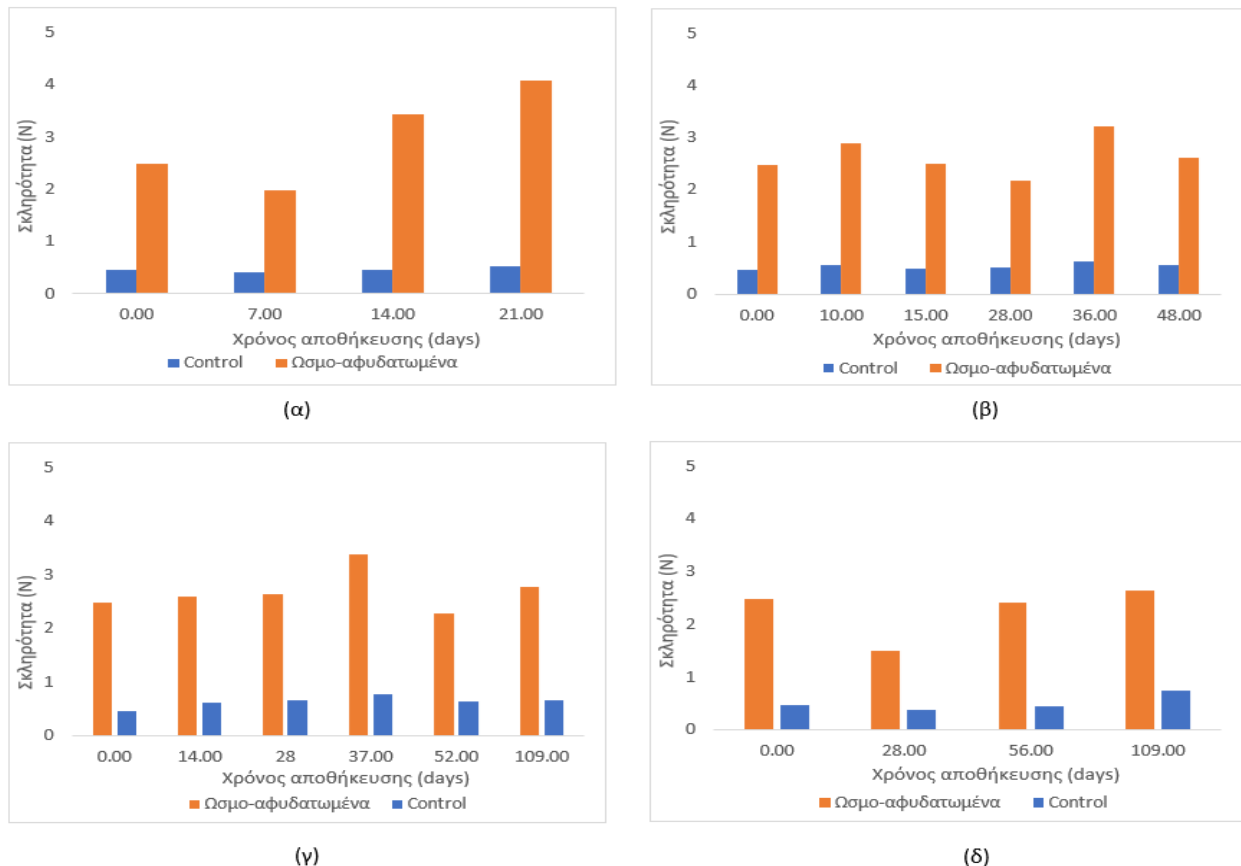


Σχήμα 24: Απώλεια υγρών (%) κατά την απόψυξη δειγμάτων τομάτας (α) επεξεργασμένα (ωσμο-αφυδατωμένα) και (β) ανεπεξέργαστα (Control) σε θερμοκρασίες κατάψυξης -5°C, -8°C, -14°C, -23°C.

Οι γραμμές στα διαγράμματα έχουν τοποθετηθεί για να ενώνουν τα σημεία, ώστε να διευκολυνθεί η απεικόνιση της τάσης των δειγμάτων.

6.2.3 Μελέτη μεταβολής της υφής

Η υφή και πιο συγκεκριμένα η σκληρότητα είναι ένα ποιοτικός δείκτης ο οποίος επηρεάζεται σημαντικά κατά την αποθήκευση των φυτικών προϊόντων σε συνθήκες κατάψυξης. Στα παρακάτω διαγράμματα παρουσιάζεται η σκληρότητα (F_{max} , N) συναρτήσει του χρόνου αποθήκευσης (days) των ανεπεξέργαστων (Control) και επεξεργασμένων (Osmo) δειγμάτων. Όπως φαίνεται και από τα διαγράμματα υψηλότερη σκληρότητα έχουν τα ωσμο-αφυδατωμένα δείγματα σε σχέση με τα ανεπεξέργαστα. Αυτό κρίνεται λογικό αφού τα επεξεργασμένα δείγματα έχουν προσλάβει στερεά συστατικά κατά την διάρκεια της ωσμωτικής διεργασίας τα οποία ενισχύουν την υφή τους. Γίνεται επίσης αντιληπτό από τα διαγράμματα πως η σκληρότητα παρουσιάζει μία σταθερότητα καθ' όλη την διάρκεια της αποθήκευσής τους σε συνθήκες κατάψυξης. Η χαμηλή σκληρότητα των ανεπεξέργαστων δειγμάτων οφείλεται στην μεγάλη περιεκτικότητά τους σε νερό με αποτέλεσμα το σχηματισμό κρυστάλλων πάγου στο εσωτερικό τους οι οποίοι καταστρέφουν την δομή του ιστού και κατά συνέπεια είναι πολύ μαλακά (Panadés Gloria et al., 2006; Rahman M. S. & Velez-Ruiz J. F., 2007)

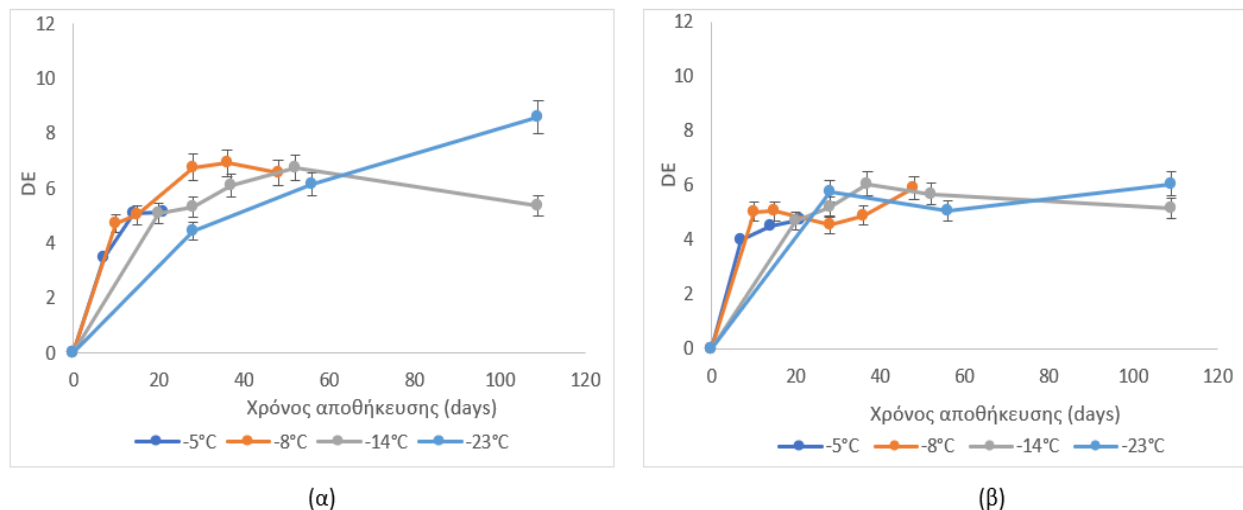


Σχήμα 25: Μεταβολή σκληρότητας κατά την απόψυξη δειγμάτων τομάτας επεξεργασμένων (ωσμο-αφυδατωμένων) και ανεπεξέργαστων (Control) σε θερμοκρασίες αποθήκευσης (α) -5°C, (β) -8°C, (γ) -14°C, (δ) -23°C.

6.2.4 Μελέτη μεταβολής του χρώματος

Το χρώμα αποτελεί ένα πολύ σημαντικό χαρακτηριστικό το οποίο κρίνει ο καταναλωτής στα φρέσκα αλλά και επεξεργασμένα φυτικά προϊόντα. Επίσης συνδέεται με την ωριμότητα τους, τις συνθήκες επεξεργασίας και την συνολική ποιότητα του τρόφιμου για αυτό και αποτελεί καθοριστικό δείκτη ποιότητας με βάση τον οποίο οι καταναλωτές επιλέγουν τα τρόφιμα. Παρακάτω παρουσιάζονται τα διαγράμματα της μεταβολής του χρώματος σε συνάρτηση με τον χρόνο αποθήκευσης στην κατάψυξη για επεξεργασμένα (Osmo) και ανεπεξέργαστα δείγματα (Control). Παρατηρείται πως και στα δύο διαγράμματα, ο ρυθμός μεταβολή του χρώματος είναι μεγάλος στα πρώτα στάδια του πειράματος (20-40 ημέρες) για όλες τις θερμοκρασίες και

αργότερα σταθεροποιείται. Η μεταβολή του χρώματος (DE) των ωσμο-κατεψυγμένων δειγμάτων είναι ελαφρώς αυξημένη από αυτήν των δειγμάτων control, όμως δεν ξεπέρασε το όριο που είχαμε θέσει στην βελτιστοποίηση ($DE \leq 8$). Στον πίνακα 15 παρουσιάζονται ενδεικτικά οι τιμές των L, a, b για επεξεργασμένα (ωσμο-αφυδατωμένα) και control δείγματα.



Σχήμα 26: Μεταβολή χρώματος (DE) κατά την απόψυξη δειγμάτων τομάτας (α) επεξεργασμένων (ωσμο-αφυδατωμένων) και (β) ανεπεξεργαστων (Control) σε θερμοκρασίες κατάψυξης -5°C, -8°C, -14°C, -23°C.

Πίνακας 15: Ενδεικτικές τιμές των παραμέτρων χρώματος L, a και b για επεξεργασμένα δείγματα (ωσμο-αφυδατωμένα) και ανεπεξεργαστα (Control) σε θερμοκρασίες κατάψυξης -5°C, -8°C, -14°C, -23°C.

Θερμοκρασία	OSMO			CONTROL		
	L	a	b	L	a	b
-5°C	31,29	19,07	13,92	25,80	17,57	14,22
-8°C	28,37	18,80	15,99	28,60	18,52	13,53
-14°C	30,10	17,47	15,78	28,22	18,12	16,07
-23°C	28,94	18,41	14,09	29,16	22,03	15,62

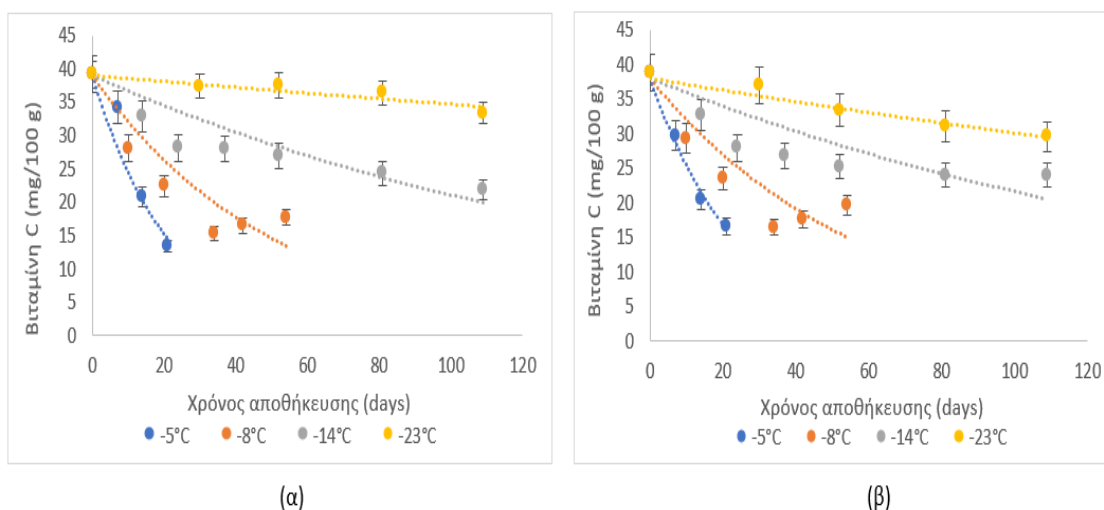
6.2.5 Κινητική μελέτη της απώλειας βιταμίνης C

Η συγκέντρωση της βιταμίνης C μειώνεται λόγω οξείδωσης του L-ασκορβικού οξέος των φυτικών προϊόντων κατά την συντήρησή τους και αποτελεί σημαντικό δείκτη ποιότητα, παρόλο που η ελάττωσή της δεν γίνεται άμεσα αντιληπτή από τον καταναλωτή. Καθ' όλη την διάρκεια της αποθήκευσης των δειγμάτων τομάτας στην κατάψυξη λαμβάνοντας μετρήσεις της συγκέντρωσης της βιταμίνης C για τα επεξεργασμένα και ανεπεξέργαστα δείγματα. Στόχος των μετρήσεων ήταν ο υπολογισμός του ρυθμού απώλειας της βιταμίνης C λόγω οξείδωσης του L-ασκορβικού οξέος. Η απώλεια της βιταμίνης ακολουθεί αντίδραση πρώτης τάξης (n=1), δηλαδή (Rao et al., 1981):

$$C_{vit,c} = C_{0,vit,c} e^{-kt} \quad (\text{εξ. 25})$$

όπου C είναι η συγκέντρωση του L-ασκορβικού οξέος σε 100g δείγματος.

Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζεται η μείωση της βιταμίνης C συναρτήσει του χρόνου αποθήκευσης για κατεψυγμένα δείγματα τομάτας, ωσμο-αφυδατωμένων και ανεπεξέργαστων.



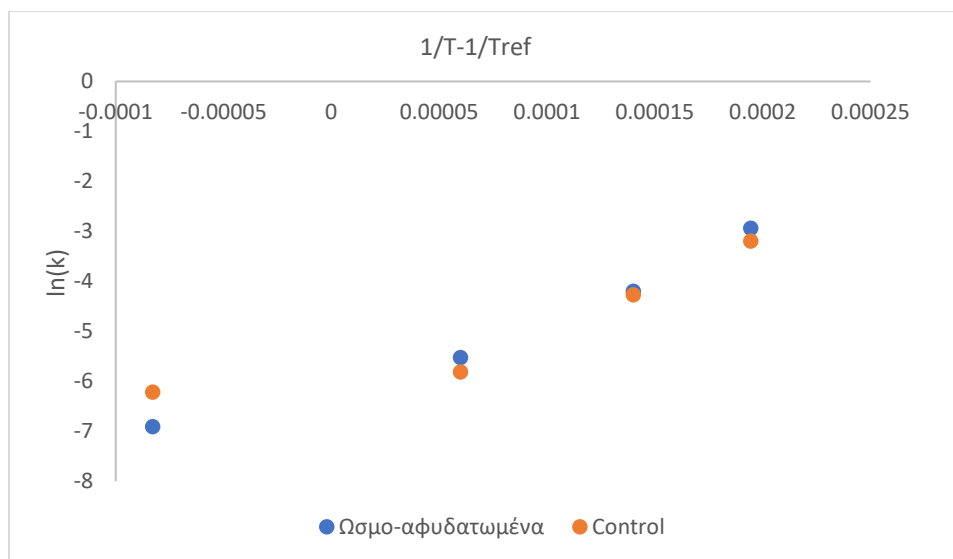
Σχήμα 27: Μεταβολή της συγκέντρωσης της βιταμίνης C κατά την απόψυξη δειγμάτων τομάτας (α) επεξεργασμένων (ωσμο-αφυδατωμένων) και (β) ανεπεξέργαστων (Control) σε θερμοκρασίες κατάψυξης -5°C, -8°C, -14°C, -23°C

Με προσαρμογή κινητικής πρώτης τάξης στα πειραματικά δεδομένα υπολογίστηκαν οι ρυθμοί απώλειας της βιταμίνης C, οι οποίοι παρουσιάζονται μαζί με τους συντελεστές συσχέτισης (R^2) που προέκυψαν στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 16: Σταθερές ρυθμού απώλειας βιταμίνης C ($k_{vit,c}$) και συντελεστές συσχέτισης (R^2) για κατεψυγμένα δείγματα τομάτας επεξεργασμένα (ωσμω-αφυδατωμένα) και ανεπεξέργαστα (Control) για θερμοκρασίες κατάψυξης -5°C, -8°C, -14°C, -23°C

Δείγμα	Θερμοκρασία αποθήκευσης (°C)							
	-5		-8		-14		-23	
	$k_{vit,c} (d^{-1})$	R^2	$k_{vit,c} (d^{-1})$	R^2	$k_{vit,c} (d^{-1})$	R^2	$k_{vit,c} (d^{-1})$	R^2
Control	0,0419±0,013	0,9896	0,014±0,011	0,7488	0,0039±0,002	0,7263	0,0027±0,0007	0,9751
Ωσμωμένο	0,0532±0,034	0,9554	0,0157±0,011	0,7846	0,0040±0002	0,8709	0,0013±0,0009	0,8646

Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται η εξάρτηση του ρυθμού απώλειας της βιταμίνης C από την θερμοκρασία αποθήκευσης, η οποία εκφράζεται από την εξίσωση του Arrhenius, όπως και παραπάνω. Επίσης παρατίθενται οι σταθερές της εξίσωσης Arrhenius (ενέργεια ενεργοποίησης E_a και σταθερά του ρυθμού απώλειας της βιταμίνης C στη θερμοκρασία αναφοράς $T_{ref} = -18^\circ\text{C}$) και οι συντελεστές συσχέτισης R^2 για τα ανεπεξέργαστα (Control) και επεξεργασμένα (Osmo) δείγματα τομάτας.



Σχήμα 28: Εξάρτηση του ρυθμού απώλειας βιταμίνης C από τη θερμοκρασία για κατεψυγμένα δείγματα τομάτας μη επεξεργασμένα (Control) και επεξεργασμένα (Ωσμο-αφυδατωμένα)

Πίνακας 17: Σταθερές Arrhenius, , ($k_{vit,c,ref}$ (d^{-1}), E_a (kJ/mol)) για την απώλεια βιταμίνης C για κατεψυγμένα δείγματα τομάτας $T_{ref} = -18^{\circ}C$

Δείγμα	$k_{vit,c,ref}$ (d^{-1})	E_a (kJ/mol)	R^2
Control	0,0033	88,811	0,8489
Ωσμομένο	0,0025	115,593	0,9621

Παρατηρείται ότι στους $-5^{\circ}C$ ο ρυθμός απώλειας της βιταμίνης C των ωσμο-αφυδατωμένων δειγμάτων είναι υψηλότερος από αυτό των δειγμάτων Control. Αντίθετα όμως παρατηρείται πως για θερμοκρασίες χαμηλότερες από $-10^{\circ}C$ οι ρυθμοί απώλειας της βιταμίνης C μειώνονται σημαντικά και στους $-14^{\circ}C$ ο ρυθμός μείωσης των ωσμο-αφυδατωμένων δειγμάτων είναι χαμηλότερος από αυτό των δειγμάτων Control όπως παρατηρείται και στην μελέτη (Δερμεσονλούογλου, 2008).

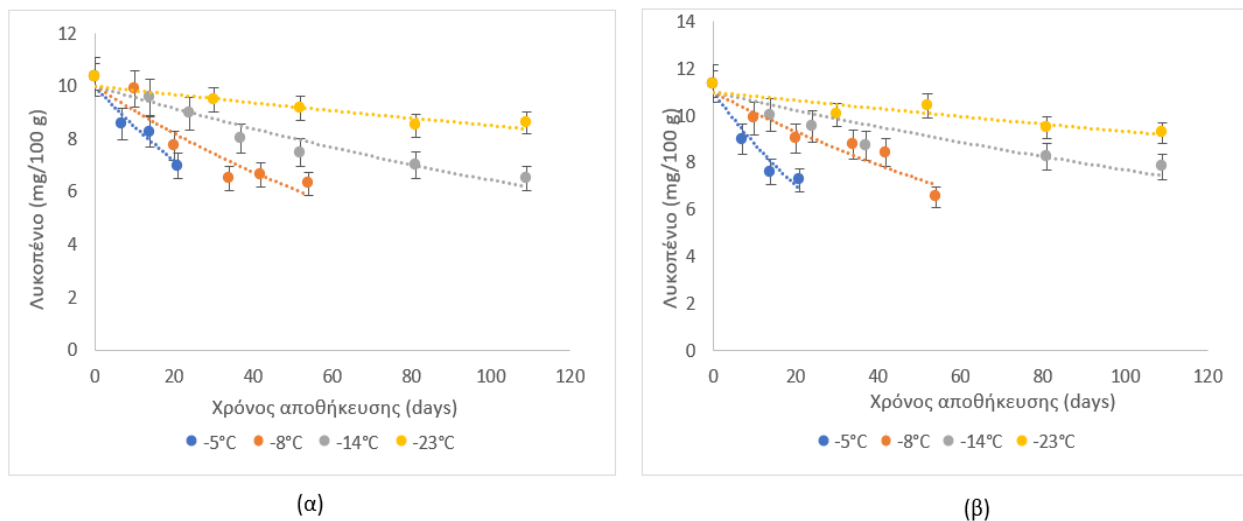
6.2.6 Κινητική μελέτη της απώλειας λυκοπενίου

Η συγκέντρωση του λυκοπενίου μειώνεται κατά την συντήρηση των δειγμάτων τομάτας και αποτελεί σημαντικό δείκτη ποιότητας. Καθ' όλη την διάρκεια της αποθήκευσης των δειγμάτων τομάτας στην κατάψυξη λαμβάνοντας μετρήσεις της συγκέντρωσης του λυκοπενίου για τα επεξεργασμένα και ανεπεξέργαστα δείγματα. Στόχος των μετρήσεων ήταν ο υπολογισμός του ρυθμού απώλειας του λυκοπενίου. Η απώλεια του λυκοπενίου ακολουθεί αντίδραση πρώτης τάξης (n=1), δηλαδή (Poojary & Passamonti, 2015):

$$C_{lyc} = C_{0,lyc} e^{-kt} \quad (\text{εξ. 26})$$

όπου C είναι η συγκέντρωση του λυκοπενίου σε 100g δείγματος.

Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζεται η μείωση του λυκοπενίου συναρτήσει του χρόνου αποθήκευσης για κατεψυγμένα δείγματα τομάτας, ωσμο-αφυδατωμένων και ανεπεξέργαστων.



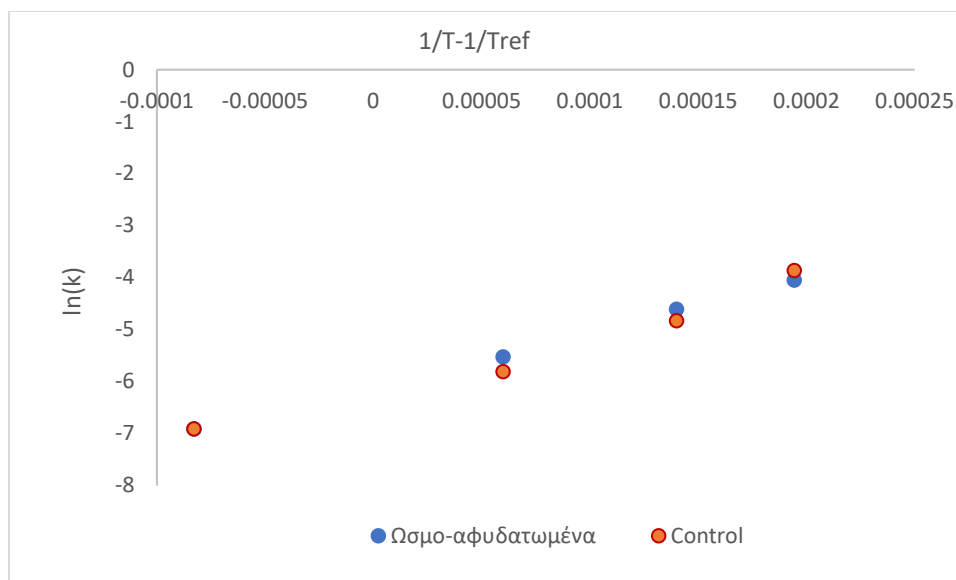
Σχήμα 29: Μεταβολή συγκέντρωσης λυκοπενίου κατά την απόψυξη δειγμάτων τομάτας (α) επεξεργασμένων (ωσμο-αφυδατωμένων) και (β) ανεπεξέργαστων (Control) σε θερμοκρασίες κατάψυξης -5°C, -8°C, -14°C, -23°C

Με προσαρμογή κινητικής πρώτης τάξης στα πειραματικά δεδομένα υπολογίστηκαν οι ρυθμοί απώλειας του λυκοπενίου, οι οποίοι παρουσιάζονται μαζί με τους συντελεστές συσχέτισης (R^2) που προέκυψαν στον παρακάτω πίνακα

Πίνακας 18: Σταθερές ρυθμού απώλειας λυκοπενίου (k_{lyc}) και συντελεστές συσχέτισης (R^2) για κατεψυγμένα δείγματα τομάτας επεξεργασμένα (ωσμο-αφυδατωμένα) και ανεπεξέργαστα (Control) για θερμοκρασίες κατάψυξης -5°C , -8°C , -14°C , -23°C

δείγμα	Θερμοκρασία αποθήκευσης ($^\circ\text{C}$)							
	-5		-8		-14		-23	
	$k_{lyc} (\text{d}^{-1})$	R^2	$k_{lyc} (\text{d}^{-1})$	R^2	$k_{lyc} (\text{d}^{-1})$	R^2	$k_{lyc} (\text{d}^{-1})$	R^2
Control	0,0216±0,018	0,9275	0,0085±0,004	0,8985	0,003±0,001	0,8617	0,0017±0,001	0,853
Ωστωμένο	0,0175±0,012	0,9484	0,0102±0,004	0,8933	0,0042±0,001	0,9368	0,0017±0,001	0,8983

Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται η εξάρτηση του ρυθμού απώλειας του λυκοπενίου από την θερμοκρασία αποθήκευσης, η οποία εκφράζεται από την εξίσωση του Arrhenius, όπως και παραπάνω. Επίσης παρατίθενται οι σταθερές των εξισώσεων Arrhenius (ενέργεια ενεργοποίησης E_a και σταθερά του ρυθμού απώλειας του λυκοπενίου στη θερμοκρασία αναφοράς $T_{ref} = -18^\circ\text{C}$) και οι συντελεστές συσχέτισης R^2 για τα ανεπεξέργαστα (Control) και επεξεργασμένα (ωσμο-αφυδατωμένα) δείγματα τομάτας.



Σχήμα 30: Εξάρτηση του ρυθμού απώλειας λυκοπενίου από τη θερμοκρασία για κατεψυγμένα δείγματα τομάτας μη επεξεργασμένα (Control) και επεξεργασμένα (Ωσμο-αφυδατωμένα)

Πίνακας 19: Σταθερές Arrhenius ($k_{lyc,c,ref}$, (d^{-1}), E_a (kJ/mol)) που αφορούν την απώλεια λυκοπενίου $T_{ref} = -18^\circ C$ για κατεψυγμένα δείγματα τομάτας

Δείγμα	$k_{lyc,ref}$ (d^{-1})	E_a (kJ/mol)	R^2
Control	0,002	88,55	0,9658
Ωσμοωμένο	0,002	86,15	0,9988

Παρατηρείται ότι στους $-5^\circ C$ ο ρυθμός απώλειας του λυκοπενίου είναι υψηλότερος στα δείγματα control από αυτόν των ωσμο-αφυδατωμένων. Στις θερμοκρασίες χαμηλότερες των $-10^\circ C$ παρατηρείται πως οι ρυθμοί απώλειας του λυκοπενίου μειώνονται σημαντικά και στους $-23^\circ C$ να θεωρούνται πλέον αμελητέοι (Dermesonliouglou et al., 2007b, 2007a).

6.2.7 Κινητική μελέτη της μεταβολής των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών

Είναι σημαντικό τα κατεψυγμένα τρόφιμα να έχουν αποδεκτά οργανοληπτικά χαρακτηριστικά πέρα από την διατήρηση των θρεπτικών συστατικών τους και τη σταθερότητα στην δομή τους. Για αυτό και τα δείγματα κατεψυγμένης τομάτας εξετάστηκαν οργανοληπτικά ως προς την υφή, την οσμή, το χρώμα, την γεύση, την εμφάνιση και την συνολική εντύπωση για να προσδιοριστεί ο βαθμός αποδεκτότητας τους.

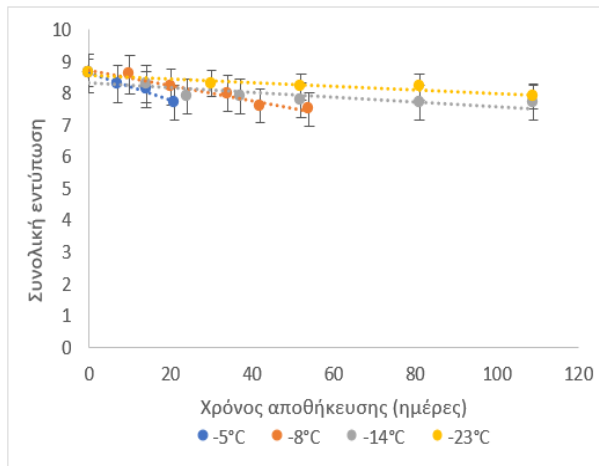
Τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά των δειγμάτων επηρεάστηκαν σε μεγάλο βαθμό από την κατάψυξη. Όσον αφορά τα ανεπεξέργαστα δείγματα (Control), η υφή τους αλλοιώθηκε αρκετά κατά την κατάψυξη, καθώς η περιεκτικότητα τους σε νερό ήταν πολύ μεγάλη και κατά την απόψυξη τους η δομή τους καταστρέφεται. Αντίθετα για τα δείγματα τα οποία υπέστησαν ωσμωτική αφυδάτωση, η υφή τους φάνηκε να διατηρήθηκε αρκετά κάτι που κρίνεται λογικό λόγω της μείωσης της ποσότητας νερού στο εσωτερικό και της πρόσληψης στερεών. Από τον οργανοληπτικό έλεγχο φαίνεται πως το χρώμα έχει διατηρηθεί παραπάνω στα επεξεργασμένα δείγματα σε σχέση με τα ανεπεξέργαστα ενώ η οσμή δεν φάνηκε να έχει επηρεαστεί ιδιαίτερα και δεν υπήρχαν σημαντικές διαφορές ανάμεσα στα δείγματα. Στα ωσμο-αφυδατωμένα δείγματα παρατηρήθηκε αύξηση της γλυκύτητας λόγω της γλυκερόλης που είχαν λάβει κατά την διάρκεια της διεργασίας.

Με βάση την αξιολόγηση της συνολικής εντύπωσης που αφήνουν τα δείγματα τομάτας φάνηκε ότι καλύτερη προσαρμογή γινόταν για κινητική μηδενικής τάξης ($n=0$):

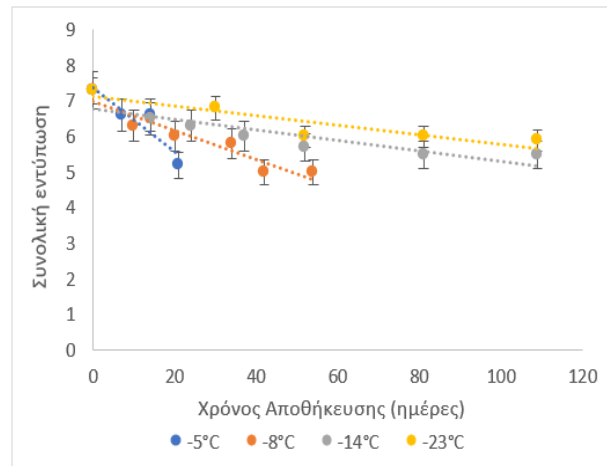
$$S_{overall} = S_{overall,0} - k_{s,overall}t \quad (\text{εξ. 27})$$

Όπου $S_{overall}$ και $S_{overall,0}$ είναι η βαθμολογία για την συνολική εντύπωση των κατεψυγμένων δειγμάτων τομάτας κάθε χρονική στιγμή και η αρχική βαθμολογία πριν αυτά εισέλθουν στην κατάψυξη.

Στο Σχήμα 31 παρουσιάζεται η βαθμολογία της συνολικής εντύπωσης συναρτήσει του χρόνου αποθήκευσης για κατεψυγμένα δείγματα μη επεξεργασμένα (Control) και επεξεργασμένα δείγματα (ωσμο-αφυδατωμένα) αποθηκευμένα σε σταθερές συνθήκες (-5, -8, -14 και -23 °C).



(α)



(β)

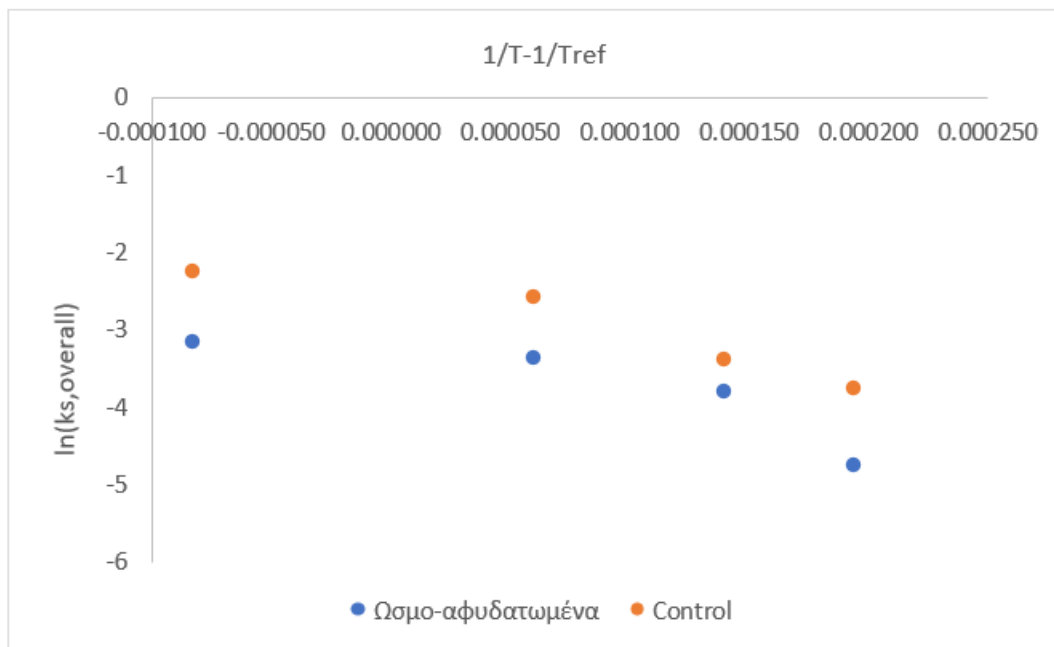
Σχήμα 31: Αξιολόγηση της συνολικής εντύπωσης κατά την απόψυξη (α) επεξεργασμένων (Ωσμο-αφυδατωμένων) δειγμάτων τομάτας και (β) μη επεξεργασμένων (Control) δειγμάτων τομάτας σε θερμοκρασίες κατάψυξης -5,-8, -14, -23 °C

Με προσαρμογή κινητικής μηδενικής τάξης στα δεδομένα υπολογίστηκαν οι ρυθμοί υποβάθμισης της συνολικής εντύπωσης των κατεψυγμένων δειγμάτων οι οποίοι παρουσιάζονται μαζί με τους συντελεστές συσχέτισης (R^2) που προέκυψαν στον πίνακα

Πίνακας 20: Σταθερές ρυθμού αλλοίωσης συνολικής εντύπωσης ($k_{s,overall}$) και συντελεστές συσχέτισης (R^2) για κατεψυγμένα δείγματα τομάτας επεξεργασμένα (ωσμο-αφυδατωμένα) και ανεπεξέργαστα (Control) για θερμοκρασίες κατάψυξης -5°C , -8°C , -14°C , -23°C

δείγμα	Θερμοκρασία αποθήκευσης ($^{\circ}\text{C}$)							
	-5		-8		-14		-23	
	$k_{s,overall}$ (d^{-1})	R^2	$k_{s,overall}$ (d^{-1})	R^2	$k_{s,overall}$ (d^{-1})	R^2	$k_{s,overall}$ (d^{-1})	R^2
Control	0,094±0,0650	0,9511	0,040±0,0184	0,9025	0,016±0,0070	0,8711	0,013±0,0064	0,9347
Ωσμομένο	0,042±0,0198	0,9774	0,023±0,0066	0,9592	0,011±0,0054	0,8117	0,006±0,0026	0,9485

Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται η εξάρτηση του ρυθμού υποβάθμισης της συνολικής εικόνας από την θερμοκρασία αποθήκευσης, η οποία εκφράζεται από την εξίσωση του Arrhenius, όπως και παραπάνω. Επίσης παρατίθενται οι σταθερές των εξισώσεων Arrhenius (ενέργεια ενεργοποίησης E_a και σταθερά του ρυθμού υποβάθμισης της συνολικής εικόνας στη θερμοκρασία αναφοράς $T_{ref} = -18^{\circ}\text{C}$) και οι συντελεστές συσχέτισης R^2 για τα ανεπεξέργαστα (Control) και επεξεργασμένα (Osmo) δείγματα τομάτας.



Σχήμα 32: Εξάρτηση του ρυθμού αλλοίωσης της συνολικής εντύπωσης από τη θερμοκρασία για κατεψυγμένα δείγματα τομάτας μη επεξεργασμένα (Control) και επεξεργασμένα (Ωσμο-αφυδατωμένα)

Πίνακας 21: Σταθερές Arrhenius ($k_{s,overall,c,ref}$, d^{-1}), E_a (kJ/mol)) που αφορούν την αλλοίωση συνολικής εντύπωσης για κατεψυγμένα δείγματα τομάτας $T_{ref} = -18^{\circ}C$

Δείγμα	$k_{s,overall,ref}$ (d^{-1})	E_a (kJ/mol)	R^2
Control	0,0175	56,585	0,8138
Ωσμομένο	0,0093	57,101	0,9496

Από τον παραπάνω πίνακα παρατηρείται ότι ο ρυθμός αλλοίωσης της συνολικής εντύπωσης των ωσμο-κατεψυγμένων δειγμάτων είναι σημαντικά χαμηλότερος από αυτόν των δειγμάτων control. Αυτά τα αποτελέσματα συμφωνούν με τα ευρήματα των (Barbosa-Cánovas V. Gustavo & Vega-Mercado Humberto, 1996; Pattanapa et al., 2010), κάτι που επιβεβαιώνει πως η ωσμωτική αφυδάτωση είναι μία διεργασία η οποία διατηρεί σε σημαντικό βαθμό τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά των φρούτων και λαχανικών.

Στους πίνακες 22 και 23 παρουσιάζονται οι μέσοι όροι των βαθμολογιών για τα δείγματα σε κάθε θερμοκρασία και στα παρακάτω διαγράμματα παρουσιάζονται οι βαθμολογίες της συνολικής εντύπωσης για επεξεργασμένα (ωσμο-αφυδατωμένα) και ανεπεξέργαστα (Control) δείγματα συναρτήσει του χρόνου αποθήκευσης στην κατάψυξη. Η σημαντική διαφορά μεταξύ των ωσμο-κατεψυγμένων και των control δειγμάτων οφείλεται στην μείωση του περιεχόμενου νερού και στην πρόσληψη στερεών των επεξεργασμένων δειγμάτων, με αποτέλεσμα την διατήρηση της υφής και των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών τους.

Πίνακας 22: Μέσοι όροι των βαθμολογιών για τα ωσμο-αφυδατωμένα δείγματα τομάτας σε θερμοκρασίες κατάψυξης -5,-8,-14 και -23°C

Osmo						
Θερμοκρασία	Εμφάνιση	Χρώμα	Οσμή	Υφή	Γεύση	Συνολική εντύπωση
-5°C	8,4 ± 0,22	8,6 ± 0,07	7,7 ± 0,14	7,9 ± 0,43	8,2 ± 0,14	8 ± 0,29
-8°C	8,1 ± 0,17	7,8 ± 0,58	7,6 ± 0,28	7,4 ± 0,84	7,8 ± 0,24	8,1 ± 0,42
-14°C	7,8 ± 0,76	7,8 ± 0,7	7,4 ± 0,18	7,7 ± 0,68	8,1 ± 0,37	8,0 ± 0,24
-23°C	8,7 ± 0,06	8,2 ± 0,15	7,5 ± 0,29	8,0 ± 0,41	8,2 ± 0,06	8,2 ± 0,06

Πίνακας 23: Μέσοι όροι των βαθμολογιών για τα control δείγματα τομάτας σε θερμοκρασίες κατάψυξης -5,-8,-14 και -23°C

Control						
Θερμοκρασία	Εμφάνιση	Χρώμα	Οσμή	Υφή	Γεύση	Συνολική εντύπωση
-5°C	6,2 ± 0,36	7,2 ± 0,58	7,8 ± 0,22	4,8 ± 0,79	6,3 ± 0,07	5,8 ± 0,73
-8°C	6,3 ± 0,8	7,2 ± 0,58	7,9 ± 0,57	5,2 ± 0,43	6,8 ± 0,62	5,8 ± 0,54
-14°C	6,3 ± 0,76	7,0 ± 0,44	7,5 ± 0,76	4,6 ± 1,19	5,9 ± 1,32	6,1 ± 0,34
-23°C	6,2 ± 0,24	7,2 ± 0,24	7,7 ± 0,06	4,4 ± 0,88	5,9 ± 0,18	6,4 ± 0,57

6.2.8 Διάρκεια ζωής κατεψυγμένων δειγμάτων τομάτας

Στις προηγούμενες ενότητες παρατέθηκαν αποτελέσματα για τα προ επεξεργασμένα και μη κατεψυγμένα δείγματα τομάτας τα οποία εξετάστηκαν ως προς τα ποιοτικά τους

χαρακτηριστικά, τόσο θρεπτικά όσο και οργανοληπτικά, καθ' όλη την διάρκεια της αποθήκευσης τους στην κατάψυξη. Με βάση την κινητική μελέτη που πραγματοποιήθηκε σε συγκεκριμένους ποιοτικούς δείκτες (βιταμίνη C, λυκοπένιο, οργανοληπτική αξιολόγηση ως προς την συνολική εντύπωση) είναι δυνατόν να προσδιοριστεί ο χρόνος διατηρησιμότητας των προϊόντων.

Η διάρκεια ζωής των φυτικών προϊόντων προσδιορίζεται είτε με βάση το όριο αποδοχής που θέτει μία ομάδα εκπαιδευμένων δοκιμαστών είτε με ορισμένα όρια θρεπτικότητας. Στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά ως όριο τέθηκε το 5 καθώς βαθμολογία κατώτερη καθιστούσε το τελικό προϊόν μη αποδεκτό για κατανάλωση. Όσο για το λυκοπένιο το όριο αποδοχής τέθηκε στο 50% απώλεια και της βιταμίνης C το όριο αποδοχής ήταν 70% απώλεια καθώς πρόκειται για ένα τρόφιμο με πολύ υψηλή περιεκτικότητα σε βιταμίνη C.

Στους παρακάτω πίνακες (24, 25 και 26) παρατίθενται οι τιμές για την διάρκεια ζωής για κάθε ποιοτικό δείκτη ξεχωριστά, όλων των κατεψυγμένων δειγμάτων στις θερμοκρασίες που μελετήθηκαν (-5, -10, -14 και -23°C).

Πίνακας 24: Διάρκεια ζωής (ημέρες) κατεψυγμένων δειγμάτων τομάτας με βάση την απώλεια της βιταμίνης C σε θερμοκρασίες κατάψυξης -5, -8, -14 και -23 °C

Δείγμα	Διάρκεια ζωής (ημέρες)			
	-5 °C	-8 °C	-14 °C	-23 °C
Osmo	9	20	61	444
Control	13	24	56	230

Πίνακας 25: Διάρκεια ζωής (ημέρες) κατεψυγμένων δειγμάτων τομάτας με βάση την απώλεια του λυκοπενίου σε θερμοκρασίες κατάψυξης -5, -8, -14 και -23 °C

Δείγμα	Διάρκεια ζωής (ημέρες)			
	-5 °C	-8 °C	-14 °C	-23 °C
Osmo	40	71	162	712
Control	42	65	177	810

Πίνακας 26: Διάρκεια ζωής (ημέρες) κατεψυγμένων δειγμάτων τομάτας με βάση την αλλοίωση της συνολικής εντύπωσης σε θερμοκρασίες κατάψυξης -5, -8, -14 και -23 °C

Δείγμα	Διάρκεια ζωής (ημέρες)			
	-5 °C	-8 °C	-14 °C	-23 °C
Osmo	50	66	100	208
Control	14	20	30	67

Από τους παραπάνω πίνακες παρατηρείται πως η διάρκεια ζωής των κατεψυγμένων δειγμάτων τομάτας διαφέρει σε διάρκεια ανάλογα με τον δείκτη υπό μελέτη. Σύμφωνα με τον πίνακα που αφορά στην απώλεια της βιταμίνης C φαίνεται πως οι τιμές για τη διάρκεια ζωής στις θερμοκρασίες -5°C και -8°C των ωσμο-κατεψυγμένων είναι ελαφρώς χαμηλότερα από αυτά των control δειγμάτων. Αντίθετα στους -14°C οι τιμές για την διάρκεια ζωής των ωσμο-αφυδατωμένων ξεπερνούν αυτά των control και στους -23°C το όριο είναι 444 μέρες, διπλάσιο από αυτό των δειγμάτων control. Παρόλο που η μείωση του λυκοπενίου δεν ήταν ένα από τα κριτήρια βελτιστοποίησης της διεργασίας, τα ωσμο-κατεψυγμένα δείγματα φαίνεται να έχουν παρόμοια συμπεριφορά με τα control ως προς την μείωση του λυκοπενίου, με τα control δείγματα να έχουν ελαφρώς μεγαλύτερα όρια διάρκειας ζωής. Όσον αφορά τα όρια της διάρκειας ζωής των κατεψυγμένων δειγμάτων τομάτας με βάση την αλλοίωση της συνολικής εντύπωσης, παρατηρείται από τον παραπάνω πίνακα πως τα όρια των ωσμο-κατεψυγμένων δειγμάτων ξεπερνούν σημαντικά τα όρια των δειγμάτων control.

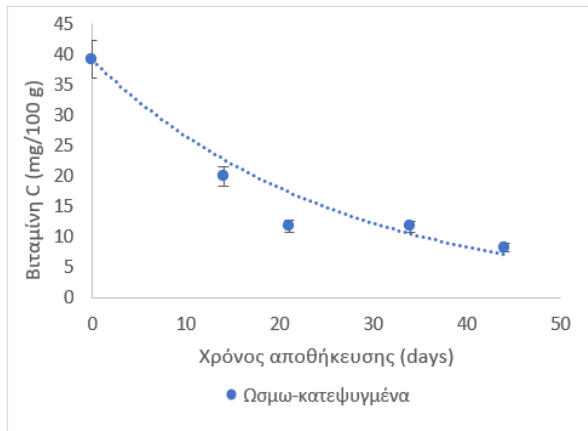
Συνολικά παρατηρείται πως η ωσμωτική αφυδάτωση επιμήκυνε σημαντικά την διάρκεια ζωής των κατεψυγμένων δειγμάτων τομάτας σύμφωνα με υποβάθμιση της συνολικής εντύπωσης. Υπήρξε σημαντική διατήρηση των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών, χωρίς να μετρηθεί κάποια σημαντική διαφοροποίηση στην συμπεριφορά των θρεπτικών παραγόντων, όπως η βιταμίνη C και το λυκοπένιο.

6.2.9 Αποθήκευση δειγμάτων τομάτας σε μεταβαλλόμενες συνθήκες κατάψυξης

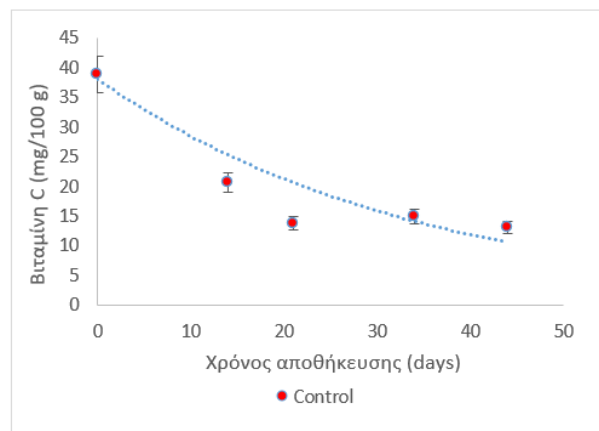
Όπως αναφέρθηκε και στην ενότητα Υλικά και Μέθοδοι τα δείγματα τομάτας αποθηκευτήκαν και σε καταψύκτες με μεταβαλλόμενες συνθήκες πέρα από καταψύκτες σταθερών

θερμοκρασιών. Πραγματοποιούνταν κυκλική μεταβολή της θερμοκρασίας αποθήκευσης των δειγμάτων ανά τακτά χρονικά διαστήματα (12h) σε θερμοκρασίες -5, -8 και -12 °C. Για να παρουσιαστεί η συνολική επίδραση της μεταβολής της θερμοκρασίας στην ποιότητα του δείγματος, χρησιμοποιούμε την έννοια την δραστικής ή ισοδύναμης θερμοκρασίας (T_{eff}) η οποία έχει επίσης αναλυθεί στην ενότητα «Υλικά και Μέθοδοι».

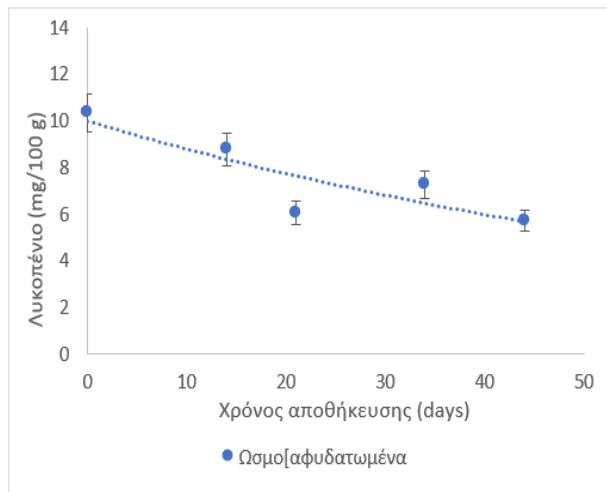
Με βάση αυτό το μοντέλο, η δραστική θερμοκρασία βρέθηκε ίση με -7,3 °C, η οποία είναι εντός του εύρους θερμοκρασιών που εξετάστηκε. Με βάση την θερμοκρασία αυτή προσδιορίζονται οι ρυθμοί για κάθε δείκτη μέσω της εξίσωσης Arrhenius και με βάση τους ρυθμούς που βρέθηκαν πειραματικά συγκρίνονται τα πρωτογενή κινητικά μοντέλα που χρησιμοποιήθηκαν. Στα παρακάτω διαγράμματα παρουσιάζονται η υποβάθμιση των ποιοτικών δεικτών σε θερμοκρασία -7,3 °C και η αντίστοιχη υποβάθμιση όταν εφαρμόζεται το μεταβαλλόμενο χρονοθερμοκρασιακό προφίλ των επεξεργασμένων (ωσμο-αφυδατωμένων) και ανεπεξεργαστων δειγμάτων (Control).



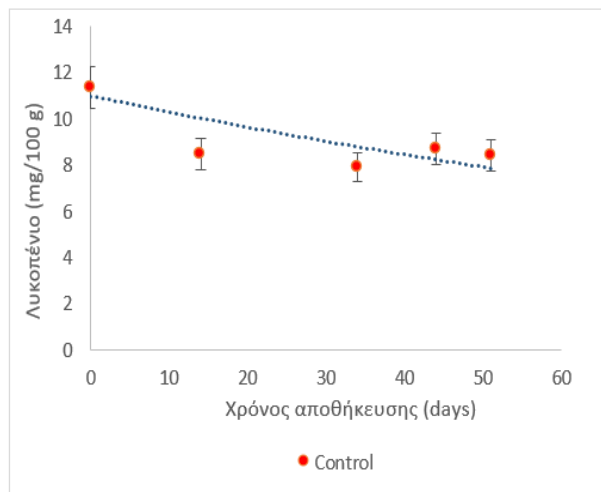
(α)



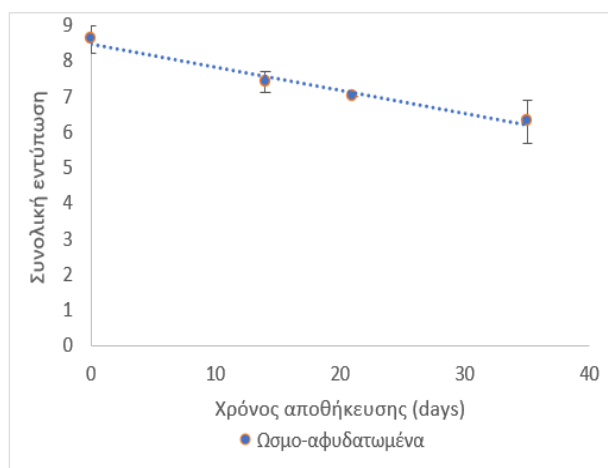
(β)



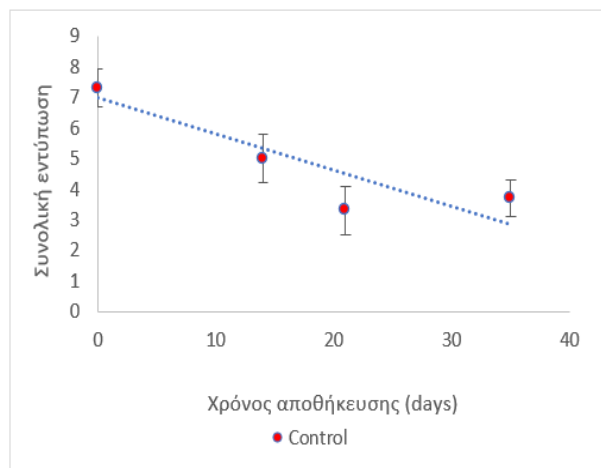
(γ)



(δ)



(ε)



(ζ)

Σχήμα 33: (α) Απώλεια βιταμίνης C ωσμο-κατεψυγμένων δειγμάτων, (β) απώλεια βιταμίνης C δειγμάτων control, (γ) απώλεια λυκοπενίου ωσμο-κατεψυγμένων δειγμάτων, (δ) απώλεια λυκοπενίου δειγμάτων control, (ε) αξιολόγηση συνολικής εντύπωσης ωσμο-κατεψυγμένων δειγμάτων, (ζ) αξιολόγηση συνολικής εντύπωσης δειγμάτων control αποθηκευμένων σε σταθερή θερμοκρασία 7,3°C (συνεχής γραμμή) και σε μεταβαλλόμενες συνθήκες (σημεία)

Πίνακας 27: Θεωρητικοί και πειραματικοί ρυθμοί για την απώλεια της βιταμίνης C, την απώλεια λυκοπενίου και την αξιολόγηση οργανοληπτικών χαρακτηριστικών (συνολική εντύπωση) των δειγμάτων τοματινιών και τα αντίστοιχα σφάλματα παλινδρόμησης

Απώλεια βιταμίνης C			
Δείγμα	$k_{vit\ C}$, θεωρητικό (d^{-1})	$k_{vit\ C}$, πειραματικό (d^{-1})	%RE
Control	0,0179	0,023± 0,023	20,01
Ωσσωμένο	0,0228	0,0284±0,019	19,71
Απώλεια λυκοπενίου			
Δείγμα	k_{lyc}, θεωρητικό (d^{-1})	k_{lyc}, πειραματικό (d^{-1})	%RE
Control	0,011	0,0074±0,0052	-47,05
Ωσσωμένο	0,011	0,0123±0,0143	10,56%
Αξιολόγηση συνολικής εντύπωσης			
Δείγμα	$k_{s,overall}$, θεωρητικό (d^{-1})	$k_{s,overall}$, πειραματικό (d^{-1})	%RE
Control	0,1816	0,1867±0,247	2,73%
Ωσσωμένο	0.0760	0,0654±0,0305	-16,2%

Συνολικά μπορεί να παρατηρηθεί ότι τα μοντέλα που αναπτύχθηκαν για την απώλεια της βιταμίνης C, την απώλεια του λυκοπενίου και την οργανοληπτική αποδοχή είναι ικανοποιητικά και μπορούν να προβλέψουν την ποιοτική υποβάθμιση σε μεταβαλλόμενες συνθήκες, αφού $|\%RE| \leq 20$ για τις συνθήκες του πειράματος. Στην μόνη περίπτωση που παρατηρείται σημαντικό σφάλμα είναι στα δείγματα control (%RE=-47,05). Έχει αναφερθεί ότι οι θερμοκρασιακές συνθήκες της πραγματικής αλυσίδας ψύξης αποκλίνουν σημαντικά από τον συνιστώμενο εύρος, με αποτέλεσμα τη σημαντική απώλεια ποιότητας σε διάφορα στάδια, συμπεριλαμβανομένων των σταδίων λιανικής πώλησης και οικιακής αποθήκευσης (Giannakourou & Taoukis, 2003; Gogou, Katsaros, Derens, Alvarez, & Taoukis, 2015; Tsironi, Dermesonliouoglou, Giannakourou, & Taoukis, 2009). Η μεταβολή στις θερμοκρασιακές συνθήκες κατά τη διανομή και την αποθήκευση των προϊόντων μπορεί να αυξήσει σημαντικά τον ρυθμό επιδείνωσης της ποιότητας των τροφίμων.

Κεφάλαιο 7: Σύνοψη αποτελεσμάτων και γενικά συμπεράσματα

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε η εφαρμογή της ωσμωτικής αφυδάτωσης ως προ-κατεργασίας της κατάψυξης καθώς και η επίδρασή της στα φαινόμενα μεταφοράς μάζας και επιλεγμένους ποιοτικούς δείκτες των δειγμάτων τομάτας (Cherry). Στην συνέχεια εξετάστηκε η επίδραση της ωσμωτικής αφυδάτωσης στην ποιότητα και τη διατηρησιμότητα των δειγμάτων τομάτας κατά την αποθήκευσή τους σε διαφορετικές συνθήκες κατάψυξης. Σε αυτή την ενότητα πραγματοποιείται σύνοψη των συμπερασμάτων της εργασίας με σκοπό να δημιουργηθεί μία συνολική εικόνα για το αποτέλεσμα της έρευνας καθώς και να αναφερθούν σημεία τα οποία χρειάζονται περαιτέρω μελέτη.

Στην πρώτη θεματική ενότητα, ολόκληρα δείγματα τομάτας υπόκεινται σε διαφορετικές συνθήκες ωσμωτικής αφυδάτωσης (συγκέντρωση διαλύματος σε γλυκερόλη και θερμοκρασία). Αρχικά εφαρμόστηκαν τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις γλυκερόλης (C_{GI} : 50, 60, 70% w/w), με σταθερές τις συγκεντρώσεις του χλωριούχου νατρίου (NaCl) 3,5% και χλωριούχου ασβεστίου ($CaCl_2$) 1,5%. Το πείραμα πραγματοποιήθηκε σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες (25, 35, 45°C) με διάρκεια 15 έως 180 λεπτά και αναλογία μάζας του διαλύματος προς το τρόφιμο 5:1. Στη συνέχεια τα δείγματα τομάτας εξετάστηκαν ως προς την ενεργότητα νερού (a_w), την απώλεια νερού (WL), την πρόσληψη στερεών (SG) και ως προς τους βασικότερους ποιοτικούς δείκτες του φρούτου (χρώμα, υφή, βιταμίνη C, λυκπένιο). Παρατηρήθηκε πως η θερμοκρασία στην οποία διεξάγεται το πείραμα επηρεάζει σημαντικά την ελάττωση της υγρασίας αλλά και τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας, καθώς φαίνεται ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας η απώλεια νερού και η πρόσληψη στερεών αυξάνεται σημαντικά αλλά και η ενεργότητα νερού των δειγμάτων μειώνεται σημαντικά μέχρι την τιμή 0,85. Παρατηρήθηκε επίσης ότι τα διαλύματα με συγκέντρωση 60% σε γλυκερόλη ήταν πιο αποδοτικά στην μείωση της υγρασίας. Αυτό αποδίδεται στην αδυναμία διάλυσης των υπόλοιπων συστατικών στο διάλυμα συγκέντρωση 70%, λόγω υψηλής συγκέντρωσης. Στη συνέχεια υπολογίστηκαν οι δραστικοί συντελεστές διάχυσης νερού (D_{ew}) και στερεών (D_{es}) με εφαρμογή του 2^{ου} νόμου του Fick. Παρατηρήθηκε ότι οι δραστικοί συντελεστές εξαρτώνται από την θερμοκρασία. Πιο συγκεκριμένα οι δραστικοί συντελεστές του νερού έχουν ανοδική τάση με την αύξηση της θερμοκρασίας, σε αντίθεση με τους συντελεστές διάχυσης των στερεών που φαίνεται να μειώνονται. Οι τιμές των δραστικών συντελεστών διάχυσης του νερού και των στερεών στην θερμοκρασία των 25°C κυμάνθηκαν από $4,17 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ έως $9,69 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ και από $1,09 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ έως $1,62 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ αντίστοιχα.

Στην θερμοκρασία των 35°C κυμάνθηκαν από $8,88 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ έως $1,26 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ και από $3,25 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ έως $1,17 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ αντίστοιχα. Και τέλος για τους 45°C κυμάνθηκαν από $1,3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ έως $1,51 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ και από $7,84 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ έως $1,46 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ αντίστοιχα. Παρατηρήθηκαν επίσης αυξημένοι ρυθμοί στα πρώτα στάδια της ωσμωτικής αφυδάτωσης (30-60 λεπτά), τόσο στα φαινόμενα μεταφοράς μάζας, όσο και στους ποιοτικούς δείκτες. Πιο συγκεκριμένα η τιμή της μεταβολής του χρώματος έφτανε το εύρος τιμών 6-9 από τα πρώτα στάδια της διεργασίας αλλά παρέμενε σε αυτό καθ' όλη την διάρκεια της και δεν φάνηκε να επηρεάζεται σημαντικά από την θερμοκρασία. Όσο για την σκληρότητα, παρατηρήθηκε βελτίωση με την εφαρμογή της ωσμωτικής αφυδάτωσης. Ειδικότερα τα διαλύματα με συγκέντρωση 60% σε γλυκερόλη φαίνεται να ανταπεξέρχονται καλύτερα στην βελτίωση της υφής με την τιμή της να κυμαίνεται στο από 2-4 ανεξάρτητα από την θερμοκρασία. Στη συνέχεια εφαρμόστηκε η Μεθοδολογία Απόκρισης Επιφανειών (Response Surface Methodology, RSM), με στόχο την μελέτη της βελτιστοποίησης της ωσμωτικής αφυδάτωσης. Οι παράμετροι της διεργασίας που μελετήθηκαν είναι η συγκέντρωση (X_1), η θερμοκρασία (X_2) και η χρονική διάρκεια της ωσμωτικής αφυδάτωσης (X_3), χρησιμοποιώντας τον πειραματικό σχεδιασμό Box-Behnken με τρεις παράγοντες σε τρία επίπεδα. Οι αποκρίσεις αφορούν στην απώλεια νερού (WL), την πρόσληψη στερεών (SG), την ενεργότητα νερού (a_w) και στους ποιοτικούς δείκτες, την μεταβολή χρώματος (DE) και την σκληρότητα (F). Για κάθε απόκριση αναπτύχθηκε ένα πολυώνυμο δεύτερης τάξης και μέσω στατιστικής ανάλυσης παρατηρήθηκε ότι οι παράμετροι της διεργασίας (συγκέντρωση γλυκερόλης, θερμοκρασία, χρόνος διεργασίας) επηρεάζουν σημαντικά τη ενεργότητα νερού, την απώλεια νερού και την μεταβολή του χρώματος. Έτσι τα κριτήρια που εισήχθησαν για την βελτιστοποίηση των παραμέτρων της διεργασίας ήταν η ελαχιστοποίηση της ενεργότητας νερού, η τιμή της μεταβολής $DE \leq 8$ και η τιμή της απώλειας νερού $WL \leq 5$. Οι βέλτιστες συνθήκες της διεργασίας (συγκέντρωση γλυκερόλης 61%, θερμοκρασία 36°C και χρόνος 72 min) υπολογίστηκαν μέσω της προσέγγισης των συναρτήσεων αποδεκτότητας (Desirability Functions). Έπειτα εφαρμόστηκε πείραμα επαλήθευσης των συνθηκών με μέγιστη τιμή σφάλματος το $\pm 20\%$, με το μέγιστο σφάλμα να παρατηρείται στην μέτρηση της σκληρότητας, το οποίο αποδίδεται στην ανομοιομορφία της πρώτης ύλης.

Στην δεύτερη θεματική ενότητα πραγματοποιείται η αφυδάτωση δειγμάτων τομάτας που παρασκευάτηκαν στις βέλτιστες συνθήκες, όπως αυτές υπολογίστηκαν στην πρώτη ενότητα, μέσω της Μεθοδολογίας Απόκρισης Επιφανειών. Αφού τα ωσμο-αφυδατωμένα και τα control δείγματα τομάτας υποβλήθηκαν σε μετρήσεις των ποιοτικών δεικτών (στον t_0 του πειράματος) τοποθετήθηκαν σε καταψύκτες σταθερής θερμοκρασίας (T: -5, -8, -14, -23°C), ενώ ταυτόχρονα πραγματοποιήθηκε και ένα πείραμα σε μεταβαλλόμενες συνθήκες κατάψυξης κατά το οποίο πραγματοποιούνταν κυκλική μεταφορά των δειγμάτων τομάτας σε θερμοκρασίες -5, -8, 12°C.

Τα κατεψυγμένα δείγματα μελετήθηκαν ως προς την ενεργότητα νερού (a_w), το pH, την απώλεια υγρών (drip loss), την σκληρότητα, την μεταβολή του χρώματος, την βιταμίνη C, το λυκοπένιο και τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά. Η ενεργότητα νερού και το pH παρατηρήθηκε ότι παρέμειναν σταθερά κατά την διάρκεια της αποθήκευσης στην κατάψυξη. Συγκεκριμένα για τα ωσμο-κατεψυγμένα η ενεργότητα νερού κυμάνθηκε από 0,904 έως 0,912 και το pH από 3,884 έως 3,920, ενώ για τα δείγματα control η ενεργότητα νερού κυμάνθηκε από 0,943 έως 0,960 και το pH από 4,097 έως 4,120. Όσον αφορά στην απώλεια υγρών για τα ωσμο-κατεψυγμένα, παρατηρήθηκε πως οι τιμές κυμάνθηκαν από 6-10% με τη χαμηλότερη να παρατηρείται για τα δείγματα αποθηκευμένα στους -5°C , ενώ για τα control από 25-40% με την χαμηλότερη τιμή στα δείγματα αποθηκευμένα στους -5°C . Όπως ήταν αναμενόμενο, η σκληρότητα των ωσμο-κατεψυγμένων δειγμάτων είναι σημαντικά υψηλότερη από των δειγμάτων control και παρατηρείται σταθερή στο εύρος των τιμών 2-3 (N). Η μεταβολή του χρώματος των ωσμο-κατεψυγμένων (DE: 5-7) παρατηρήθηκε ελαφρώς υψηλότερη από των control (DE: 4-6), χαμηλότερη όμως από το κριτήριο αποδεκτότητας που θέσαμε στην βελτιστοποίηση.

Ακόμη, πραγματοποιήθηκε κινητική μελέτη για τους ποιοτικούς δείκτες της μεταβολής βιταμίνης C, της μεταβολής του λυκοπενίου και την αξιολόγηση της συνολικής εντύπωσης. Πιο συγκεκριμένα το εύρος τιμών του ρυθμού απώλειας της βιταμίνης C κυμάνθηκε από 0,0419 (d^{-1}) έως 0,0027 (d^{-1}) με τον υψηλότερο να παρατηρείται στα δείγματα αποθηκευμένα στους -5°C και τον χαμηλότερο στους -18°C . Όσο για το λυκοπένιο οι τιμές των ρυθμών απώλειας κυμάνθηκε από 0,0175 (d^{-1}) έως 0,0017 (d^{-1}) για τα ωσμο-κατεψυγμένα ενώ για τα δείγματα control από 0,0216 (d^{-1}) έως 0,0017 (d^{-1}) με τις υψηλότερες τιμές να αντιστοιχούν στην θερμοκρασία κατάψυξης -5°C . Με βάση την κινητική μελέτη που πραγματοποιήθηκε στους παραπάνω δείκτες προσδιορίστηκε η διατηρησιμότητα των δειγμάτων τομάτας (ωσμο-αφυδατωμένα και control). Παρατηρήθηκε πως ο καθοριστικός παράγοντας ήταν η βαθμολόγηση της συνολικής εντύπωσης, έσω οργανοληπτικής αξιολόγησης καθώς η διάρκεια ζωής των ωσμο-αφυδατωμένων μετρήθηκε στις 208 ημέρες στους -18°C ενώ για τα δείγματα control στις 67 ημέρες. Σύμφωνα με αυτό το αποτέλεσμα γίνεται κατανοητό πως η ωσμωτική αφυδάτωση βελτίωσε σημαντικά την ποιότητα των δειγμάτων τομάτας.

Το μεταβαλλόμενο χρονοθερμοκρασιακό μοντέλο που εφαρμόστηκε ανταποκρίνεται και έχει στόχο να προσαρμόσει την αλυσίδα διανομής του τρόφιμου όπου οι θερμοκρασίες δεν διατηρούνται σταθερές. Οι δυναμικές αυτές συνθήκες μπορούν να περιγραφούν αποτελεσματικά μέσω της σταθερής δραστικής θερμοκρασίας (T_{eff}) η οποία βρέθηκε ίση με $-7,3^{\circ}\text{C}$.

Συνολικά, η μέθοδος της ωσμωτικής αφυδάτωσης ως προ-κατεργασία της κατάψυξης φρούτων αποδεικνύεται αποτελεσματική. Παρατηρήθηκε ιδιαίτερη βελτίωση στα ποιοτικά χαρακτηριστικά των δειγμάτων τομάτας, καθώς και σημαντική επέκταση στη διατηρησιμότητά τους. Θα ήταν ενδιαφέρον ο συνδυασμός της ωσμωτικής αφυδάτωσης και με άλλες μεθόδους, όπως τα παλλόμενα ηλεκτρικά πεδία, τα μικροκύματα, υπερύψηλή πίεση και υπό κενό με σκοπό την βελτίωση των φαινομένων μεταφοράς αλλά και των ποιοτικών χαρακτηριστικών. Επιπλέον, περαιτέρω μελέτης χρήζει η επαναχρησιμοποίηση του ωσμωτικού διαλύματος, με στόχο την εξοικονόμηση υλικών, αλλά και την προθήκη συστατικών στο αραιωμένο ωσμωτικό διάλυμα την ενίσχυση της ωσμωτικής δράσης.

Βιβλιογραφία

- Agnelli M.E., Marani C.M., & Mascheroni R.H. (2005). Modelling of heat and mass transfer during (osmo) dehydrofreezing of fruits. *Journal of Food Engineering*, 69(4), 415–424.
- Ahmed, I., Qazi, I. M., & Jamal, S. (2016). Developments in osmotic dehydration technique for the preservation of fruits and vegetables. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 34, 29–43. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2016.01.003>
- Alharaty Ghaidaa, & Ramaswamy S. Hosahalli. (2023). *Microwave-Osmo-Dehydro-Freezing and Storage of Pineapple Titbits—Quality Advantage*.
- Amiripour M., Habibi-Najaf M.B., Mohebbi M., & Emadi B. (2015). Optimization of osmo-vacuum drying of pear (*Pyrus communis* L.) using response surface methodology. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 269–280.
- An, K., Li, H., Zhao, D., Ding, S., Tao, H., & Wang, Z. (2013). Effect of Osmotic Dehydration with Pulsed Vacuum on Hot-Air Drying Kinetics and Quality Attributes of Cherry Tomatoes. *Drying Technology*, 31(6), 698–706. <https://doi.org/10.1080/07373937.2012.755192>
- Azoubel Patricia Moreira, & Murr Fernanda Elizabeth Xidieh. (2004). Mass transfer kinetics of osmotic dehydration of cherry tomato. *Journal of Food Engineering*, 61(3), 291–295. [https://doi.org/10.1016/S0260-8774\(03\)00132-8](https://doi.org/10.1016/S0260-8774(03)00132-8)
- Barbosa-Cánovas V. Gustavo, Altunakar Bilge, & Mejía-Lorío J. Danilo. (2005). *Freezing fruits and vegetables*.
- Barbosa-Cánovas V. Gustavo, & Vega-Mercado Humberto. (1996). Osmotic Dehydration, of Dehydration of Foods. In *Dehydration of Foods* (pp. 265–288).
- Barrett M. Diane, Beaulieu C. John, & Shewfelt Rob. (2010). Color, Flavor, Texture, and Nutritional Quality of Fresh-Cut Fruits and Vegetables: Desirable Levels, Instrumental and Sensory Measurement, and the Effects of Processing. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 50(10), 369–389.
- Beecher R. Garry. (1998). Nutrient Content of Tomatoes and Tomato Products. *Sage Journals*, 218(2), 98–100.
- Beristain C.I., Azuara E., Cortés R., & Garcia H.S. (1990). Mass transfer during osmotic dehydration of pineapple rings. *Food Science+ Technology*, 25(5), 576–582.
- Berry M., Fletcher J., McClure P., & Wilkinson J. (2008). «Effects of Freezing on Nutritional and Microbiological Properties of Food.» Στο *Frozen Food Science and Technology*.
- Biswal, R. N., Bozorgmehr, K., Tompkins, F. D., & Liu, X. (1991). Osmotic Concentration of Green Beans Prior to Freezing. *Journal of Food Science*, 56(4), 1008–1012. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1991.tb14628.x>

- Blanda, G., Cerretani, L., Cardinali, A., Barbieri, S., Bendini, A., & Lercker, G. (2009). Osmotic dehydrofreezing of strawberries: Polyphenolic content, volatile profile and consumer acceptance. *LWT - Food Science and Technology*, 42(1), 30–36. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2008.07.002>
- Bugianesi, R., Salucci, M., Leonardi, C., Ferracane, R., Catasta, G., Azzini, E., & Maiani, G. (2004). Effect of domestic cooking on human bioavailability of naringenin, chlorogenic acid, lycopene and β -carotene in cherry tomatoes. *European Journal of Nutrition*, 43(6), 360–366. <https://doi.org/10.1007/s00394-004-0483-1>
- Bui, H.-T., Makhoulouf, J., & Ratti, C. (2009). Osmotic Dehydration of Tomato in Sucrose Solutions: Fick's Law Classical Modeling. *Journal of Food Science*, 74(5), E250–E258. <https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2009.01177.x>
- Carr C. Anita, & Maggini Silvia. (2017). Vitamin C and Immune Function. *Vitamin C in Health and Disease*.
- Chaves, A., & Zaritzky, N. (2018). *Cooling and Freezing of Fruits and Fruit Products* (pp. 127–180). https://doi.org/10.1007/978-1-4939-3311-2_6
- Costa R. Nuno, Lourenço João, & Pereira L. Zulema. (2011). Desirability function approach: A review and performance evaluation in adverse conditions. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 107(2), 234–244.
- Dermesonlouoglou, E. K., Giannakourou, M. C., & Taoukis, P. (2007a). Stability of dehydrofrozen tomatoes pretreated with alternative osmotic solutes. *Journal of Food Engineering*, 78(1), 272–280. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2005.09.026>
- Dermesonlouoglou, E. K., Giannakourou, M. C., & Taoukis, P. S. (2007b). Kinetic modelling of the degradation of quality of osmo-dehydrofrozen tomatoes during storage. *Food Chemistry*, 103(3), 985–993. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2006.05.070>
- Dermesonlouoglou, E. K., Giannakourou, M., & Taoukis, P. S. (2016). Kinetic study of the effect of the osmotic dehydration pre-treatment with alternative osmotic solutes to the shelf life of frozen strawberry. *Food and Bioprocess Processing*, 99, 212–221. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2016.05.006>
- Dermesonluoglu E., Katsaros G., Tsevdou M., Giannakourou M., & Taoukis P. (2015). Kinetic study of quality indices and shelf life modelling of frozen spinach under dynamic conditions of the cold chain. *Journal of Food Engineering*, 148, 13–23.
- Derossi A., De Pilli T., Giuliani T., Orlando I., Palmieri T., & Severini C. (2011). Study on prestabilization of pumpkin (Cucurbita Moschata) by osmotic dehydration in quaternary complex solution. *Food Process Engineering*, 34(2).
- Derringer George, & Suich Ronald. (1980). Simultaneous Optimization of Several Response Variables. *Journal of Quality Technology*, 12(4), 214–219.

- Dorais, M., Ehret, D. L., & Papadopoulos, A. P. (2008). Tomato (*Solanum lycopersicum*) health components: from the seed to the consumer. *Phytochemistry Reviews*, 7(2), 231–250.
<https://doi.org/10.1007/s11101-007-9085-x>
- Ekezie F.G. Chizoba, Da-Wen Sun, Han Zhang, & Cheng Ju-Hun. (2017). Microwave-assisted food processing technologies for enhancing product quality and process efficiency: A review of recent developments. *Trends in Food Science & Technology*, 67, 58–69.
- Eren Ismail, & Kaymak-Ertekin Figen. (2007). Optimization of osmotic dehydration of potato using response surface methodology. *Journal of Food Engineering*, 79(1), 344–352.
- Falade O. Kolawole, Igbeka C. Joseph, & Ayanwuyi A. Funke. (2007). Kinetics of mass transfer, and colour changes during osmotic dehydration of watermelon. *Journal of Food Engineering*, 80(3), 979–985.
- Fellows P.J. (2000a). «*Dehydration.*» Στο *Food Processing Technology*. Cambridge: CRC Press, 2000b.
- Fellows P.J. (2000b). «*Freezing.*» Στο *Food Processing Technology*. Cambridge: CRC Press, 2000c.
- Fellows P.J. (2000c). «*Blanching.*» Στο *Food Processing Technology*. Cambridge: CRC Press, 2000a.
- Fernandes A. N. Fabiano, & Rodrigues Sueli. (2008). Application of Ultrasound and Ultrasound-Assisted Osmotic Dehydration in Drying of Fruits. *Drying Technology*, 26(12).
- Fernandes, F. A. N., & Rodrigues, S. (2008). Application of Ultrasound and Ultrasound-Assisted Osmotic Dehydration in Drying of Fruits. *Drying Technology*, 26(12), 1509–1516.
<https://doi.org/10.1080/07373930802412256>
- Ferreira, S. L. C., Bruns, R. E., Ferreira, H. S., Matos, G. D., David, J. M., Brandão, G. C., da Silva, E. G. P., Portugal, L. A., dos Reis, P. S., Souza, A. S., & dos Santos, W. N. L. (2007). Box-Behnken design: An alternative for the optimization of analytical methods. *Analytica Chimica Acta*, 597(2), 179–186.
<https://doi.org/10.1016/j.aca.2007.07.011>
- Fito P., & Chiralt A. (1995). An update on vacuum osmotic dehydration. In *Food Preservation by moisturecontrol: fundamentals and applications*.
- Genina-Soto, P., Barrera-Cortes, J., Gutierrez-Lopez, G., & Nieto, E. A. (2001). TEMPERATURE AND CONCENTRATION EFFECTS OF OSMOTIC MEDIA ON OD PROFILES OF SWEET POTATO CUBES. *Drying Technology*, 19(3–4), 547–558. <https://doi.org/10.1081/DRT-100103933>
- George R.M. (1993). Freezing processes used in the food industry. *Trends in Food Science & Technology*, 4(5), 134–138.
- Gharezi M., Joshi N., & Sadeghian E. (2012). Effect of Post Harvest Treatment on Stored Cherry Tomatoes. *Journal of Nutrition & Food Sciences*, 1–10.

- Giannakourou, M. C., & Taoukis, P. S. (2003). Kinetic modelling of vitamin C loss in frozen green vegetables under variable storage conditions. *Food Chemistry*, 83(1), 33–41. [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(03\)00033-5](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(03)00033-5)
- Gomes Alves Denise, Lucena Barbosa José, Colato Antonio Graziella, Xidieh Murr, & Fernanda Elizabeth. (2005). Osmotic dehydration of acerola fruit (*Malpighia puniceifolia* L.). *Journal of Food Engineering*, 68(1), 99–103. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2004.05.042>
- Grout, B. W. W., Morris, G. J., & McLellan, M. R. (1991). *Freezing of Fruit and Vegetables* (pp. 113–122). https://doi.org/10.1007/978-1-4471-3446-6_9
- Hawkes, J., & Flink, J. M. (1978). OSMOTIC CONCENTRATION OF FRUIT SLICES PRIOR TO FREEZE DEHYDRATION. *Journal of Food Processing and Preservation*, 2(4), 265–284. <https://doi.org/10.1111/j.1745-4549.1978.tb00562.x>
- Huxsoll C.C. (1982). Reducing the refrigeration load by partial concentration of food prior to freezing. *Food Technol.*
- Jacob A. Robert. (2002). Vitamin C Function and Status in Chronic Disease. *Nutrition in Clinical Care*, 5(2), 66–74.
- Jefferson Luiz Gomes Corrêa, Dovel Branquinho Ernesto, & Kamilla Soares. (2016). Pulsed vacuum osmotic dehydration of tomatoes: Sodium incorporation reduction and kinetics modeling. *LWT - Food Science and Technology*, 71, 17–24.
- Jena Sujata, & Das H. (2005). Modelling for moisture variation during osmo-concentration in apple and pineapple. *Journal of Food Engineering*, 66(4), 425–432.
- Jeong, I.-J., & Kim, K.-J. (2003). Interactive Desirability Function Approach to Multi-Response Surface Optimization. *International Journal of Reliability, Quality and Safety Engineering*, 10(02), 205–217. <https://doi.org/10.1142/S0218539303001093>
- Jha, P. K., Xanthakis, E., Chevallier, S., Jury, V., & Le-Bail, A. (2019). Assessment of freeze damage in fruits and vegetables. *Food Research International*, 121, 479–496. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2018.12.002>
- Jongen W. (2002). *Fruit and vegetable processing, Improving quality*.
- Kaur Maninder, & Kumar Mahesh. (2020). An Innovation in Magnetic Field Assisted Freezing of Perishable Fruits and Vegetables: A Review. *Food Reviews International*, 36(8), 761–780.
- Kaymak-Ertekin Figen, & Sultanoğlu Mustafa. (2000). Modelling of mass transfer during osmotic dehydration of apples. *Journal of Food Engineering*, 46(4), 243–250.
- Kennedy, C. (2003). Developments in freezing. In *Food Preservation Techniques* (pp. 228–240). Elsevier. <https://doi.org/10.1533/9781855737143.2.228>

- Khan, A. A., & Vincent, J. F. V. (1996). MECHANICAL DAMAGE INDUCED BY CONTROLLED FREEZING IN APPLE AND POTATO. *Journal of Texture Studies*, 27(2), 143–157. <https://doi.org/10.1111/j.1745-4603.1996.tb00065.x>
- Khuri, A. I., & Mukhopadhyay, S. (2010a). Response surface methodology. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Statistics*, 2(2), 128–149. <https://doi.org/10.1002/wics.73>
- Khuri, A. I., & Mukhopadhyay, S. (2010b). Response surface methodology. *WIREs Computational Statistics*, 2(2), 128–149. <https://doi.org/10.1002/wics.73>
- Kimura, S., & Sinha, N. (2008). Tomato (*Solanum lycopersicum*): A Model Fruit-Bearing Crop. *Cold Spring Harbor Protocols*, 2008(11), pdb.emo105. <https://doi.org/10.1101/pdb.emo105>
- Kiralan, M., & Ketenoglu, O. (2022). Utilization of Tomato (*Solanum lycopersicum*) by-Products: An Overview. In *Mediterranean Fruits Bio-wastes* (pp. 799–818). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-030-84436-3_34
- Kowalska Hanna, & Lenart Andrzej. (2001). Mass exchange during osmotic pretreatment of vegetables. *Journal of Food Engineering*, 49(2–3), 137–140.
- Kuti, J. O., & Konuru, H. B. (2005). Effects of genotype and cultivation environment on lycopene content in red-ripe tomatoes. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 85(12), 2021–2026. <https://doi.org/10.1002/jsfa.2205>
- Lazar M.E. (1968). . «*Dehydrofreezing of fruits and vegetables.*» Στο *The Freezing Preservation of Foods*. Westport CT: AVI Publishing Company.
- Lazarides H., Nikolaidis A., & Katsanidis E. (1995). Sorption Changes Induced by Osmotic Preconcentration of Apple Slices in Different Osmotic Media. In *Journal of Food Science* (Vol. 60, pp. 348–350).
- Lazarides Harris.N., Gekas Vassilis, & Mavroudis Nikolaos. (1997). *Apparent mass diffusivities in fruit and vegetable tissues undergoing osmotic processing.*
- Lenucci, M. S., Cadinu, D., Taurino, M., Piro, G., & Dalessandro, G. (2006). Antioxidant Composition in Cherry and High-Pigment Tomato Cultivars. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54(7), 2606–2613. <https://doi.org/10.1021/jf052920c>
- Liu, Z., Dang, J., Wang, Q., Yu, M., Jiang, L., Mei, L., Shao, Y., & Tao, Y. (2013). Optimization of polysaccharides from *Lycium ruthenicum* fruit using RSM and its anti-oxidant activity. *International Journal of Biological Macromolecules*, 61, 127–134. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2013.06.042>
- Madaeni S.S., & Khodabakhshi A. (2008). Dehydration of alcohols using osmotic concentration—Dehydration of aqueous glycerol solution. *Journal of Food Engineering*, 86(1), 49–54.
- Mauro, M. A., & Menegalli Florencia Cecilia. (2007). Evaluation of diffusion coefficients in osmotic concentration of bananas (*Musa Cavendish Lambert*). *International Journal of Food Science & Technology*, 30(2), 199–213. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1995.tb01372.x>

- Mavroudis E. Nikolaos, Gekas Vassilis, & Sjöholm Ingeger. (1998). Osmotic dehydration of apples —effects of agitation and raw material characteristics. *Journal of Food Engineering*, 35(2), 191–209.
- Mercier Samuel, Villeneuve Sebastien, Mondor Martin, & Uysal Ismail. (2017). Time–Temperature Management Along the Food Cold Chain: A Review of Recent Developments. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*.
- Mirzayi, B., Heydari, A., & Jabbari, A. (2018). The effects of Sucrose/NaCl/Time interactions on the osmotic dehydration of banana slices. *Brazilian Journal of Food Technology*, 21(0).
<https://doi.org/10.1590/1981-6723.22817>
- Moreira, R., Chenlo, F., Chaguri, L., & Vázquez, G. (2011). Air drying and colour characteristics of chestnuts pre-submitted to osmotic dehydration with sodium chloride. *Food and Bioprocesses Processing*, 89(2), 109–115.
- Moreira R., Chenlo F., Torres M.D., & Vázquez G. (2007). Effect of stirring in the osmotic dehydration of chestnut using glycerol solutions. *LWT - Food Science and Technology*, 40(9), 1507–1514.
- Mújica-Paz H., Valdez-Fragoso A., López-Malo A., Palou E., & Welti-Chanes J. (203 C.E.). Impregnation and osmotic dehydration of some fruits: effect of the vacuum pressure and syrup concentration. *Journal of Food Engineering*, 57(4), 305–314.
- Mungkunkamchao, T., Kesmala, T., Pimratch, S., Toomsan, B., & Jothityangkoon, D. (2013). Wood vinegar and fermented bioextracts: Natural products to enhance growth and yield of tomato (*Solanum lycopersicum* L.). *Scientia Horticulturae*, 154, 66–72. <https://doi.org/10.1016/j.scienta.2013.02.020>
- Myers R. H., Montgomery C. D., & Anderson-Cook M. C. (2016). *Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments*. (3rd ed.). John Wiley & Sons.
- Nieto, A. B., Vicente, S., Hodara, K., Castro, M. A., & Alzamora, S. M. (2013). Osmotic dehydration of apple: Influence of sugar and water activity on tissue structure, rheological properties and water mobility. *Journal of Food Engineering*, 119(1), 104–114. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2013.04.032>
- Ochoa-Martínez, C. I., & Ayala-Aponte, A. A. (2007). Prediction of mass transfer kinetics during osmotic dehydration of apples using neural networks. *LWT - Food Science and Technology*, 40(4), 638–645. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2006.03.013>
- Ozdemir M., Ozen F. Banu, Dock L. Lisa, & Floros D. John. (2008). Optimization of osmotic dehydration of diced green peppers by response surface methodology. *LWT - Food Science and Technology*, 41(10), 2044–2050.
- Panadés Gloria, Fito Pedro, Aguiar Yania, Villavicencio Margarita, & Acosta Victor. (2006). Osmotic dehydration of guava: Influence of operating parameters on process kinetics. *Journal of Food Engineering*, 72(4), 383–389.

- Panagiotou, N. M., Karathanos, V. T., & Maroulis, Z. B. (1998). Mass transfer modelling of the osmotic dehydration of some fruits. *International Journal of Food Science & Technology*, 33(3), 267–284. <https://doi.org/10.1046/j.1365-2621.1998.00167.x>
- Parniakov Oleksii, Bals Olivier, Lebovka Nikolai, & Vorobiev Eugene. (2016). Effects of pulsed electric fields assisted osmotic dehydration on freezing-thawing and texture of apple tissue. *Journal of Food Engineering*, 183, 32–38.
- Pattanapa, K., Therdthai, N., Chantrapornchai, W., & Zhou, W. (2010). Original article: Effect of sucrose and glycerol mixtures in the osmotic solution on characteristics of osmotically dehydrated mandarin cv. (Sai-Namphaung). *International Journal of Food Science & Technology*, 45(9), 1918–1924. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2010.02353.x>
- Phisut N. (2012). *Factors affecting mass transfer during osmotic dehydration of fruits*. 7–18.
- Polat, S., & Sayan, P. (2019). Application of response surface methodology with a Box–Behnken design for struvite precipitation. *Advanced Powder Technology*, 30(10), 2396–2407. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2019.07.022>
- Poojary, M. M., & Passamonti, P. (2015). Extraction of lycopene from tomato processing waste: Kinetics and modelling. *Food Chemistry*, 173, 943–950. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.10.127>
- Qi H., LeMaguer M., & Sharma S.K. (1998). *Design and selection of processing conditions of a pilot scale conductor for continuous osmotic dehydration of carrots*. 21(1), 75–88.
- Rahman M. S., & Velez-Ruiz J. F. (2007). Food preservation by freezing. In *Handbook of Food Preservation* (pp. 635–657).
- Rahman M.S. (2007). Osmotic Dehydration of Foods. In *Handbook of Food Preservation*.
- Ramallo L.A., & Mascheroni R.H. (2010). Dehydrofreezing of pineapple. *Journal of Food Engineering*, 99(3), 269–275.
- Ramya V., & Jain N. K. (2017). A Review on Osmotic Dehydration of Fruits and Vegetables: An Integrated Approach. *Journal of Food Process Engineering*, 40(3).
- Rao A. Venket, & Agarwal S. (2000). Role of Antioxidant Lycopene in Cancer and Heart Disease. *Journal of the American College of Nutrition*, 19(5), 563–569.
- Rao A.V., & Rao L.G. (2007). Carotenoids and human health. *Pharmacological Research*, 55(3), 207–216.
- Rao, M. A., Lee, C. Y., Katz, J., & Cooley, H. J. (1981). A Kinetic Study of the Loss of Vitamin C, Color, and Firmness During Thermal Processing of Canned Peas. *Journal of Food Science*, 46(2), 636–637. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1981.tb04929.x>
- Raoult-Wack, A. L. (1994). Recent advances in the osmotic dehydration of foods. *Trends in Food Science & Technology*, 5(8), 255–260. [https://doi.org/10.1016/0924-2244\(94\)90018-3](https://doi.org/10.1016/0924-2244(94)90018-3)

- Raoult-Wack A.L. (1994). Recent advances in the osmotic dehydration of foods. *Trends in Food Science & Technology*, 5(8), 255–260.
- Rastogi N.K., Raghavarao K.S., & Niranjana K. (1997). Mass transfer during osmotic dehydration of banana: Fickian diffusion in cylindrical configuration. *Journal of Food Engineering*, 31(4), 423–432.
- Rastogi N.K., Raghavarao K.S., Niranjana K., & Knorr D. (2002). Recent developments in osmotic dehydration: methods to enhance mass transfer. *Trends in Food Science & Technology*, 13(2), 48–59.
- Sagar, V. R., & Suresh Kumar, P. (2010). Recent advances in drying and dehydration of fruits and vegetables: a review. *Journal of Food Science and Technology*, 47(1), 15–26. <https://doi.org/10.1007/s13197-010-0010-8>
- Salehi Fakhreddin. (2023). Recent advances in the ultrasound-assisted osmotic dehydration of agricultural products: A review. *Food Bioscience*, 51.
- Sharif, I., Adewale, P., Dalli, S. S., & Rakshit, S. (2018). Microwave pretreatment and optimization of osmotic dehydration of wild blueberries using response surface methodology. *Food Chemistry*, 269, 300–310. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.06.087>
- Shi John, Le Maguer Marc, Kakuda Yukio, Liptay Albert, & Niekamp Francie. (1999). Lycopene degradation and isomerization in tomato dehydration. *Food Research International*, 32(1), 15–21.
- Silva L.M. Christina, Elsa. M Gonçalves, & Teresa R.S. Brandao. (2008). «Freezing of Fruits and Vegetables.» Στο *Frozen Food Science and Technology*.
- Singh B., Panesar S. P., Nanda V., & Kennedy F. J. (2010). Optimisation of osmotic dehydration process of carrot cubes in mixtures of sucrose and sodium chloride solutions. *Food Chemistry*, 123(3), 590–600.
- Slimestad, R., & Verheul, M. J. (2005). Seasonal Variations in the Level of Plant Constituents in Greenhouse Production of Cherry Tomatoes. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53(8), 3114–3119. <https://doi.org/10.1021/jf047864e>
- Studer Daniel, Humbel M. Bruno, & Chiquet Matthias. (2008). Electron microscopy of high pressure frozen samples: bridging the gap between cellular ultrastructure and atomic resolution. In *Histochemistry & Cell biology* (pp. 877–889).
- Talens P., Escriche I., Martinez-Navarrete N., & Chiralt A. (2003). *Influence of osmotic dehydration and freezing on the volatile profile of kiwi fruit.*
- Tedjo, W., Taiwo, K. A., Eshtiaghi, M. N., & Knorr, D. (2002). Comparison of pretreatment methods on water and solid diffusion kinetics of osmotically dehydrated mangos. *Journal of Food Engineering*, 53(2), 133–142. [https://doi.org/10.1016/S0260-8774\(01\)00149-2](https://doi.org/10.1016/S0260-8774(01)00149-2)
- Telis, V. R. N., Murari, R. C. B. D. L., & Yamashita, F. (2004). Diffusion coefficients during osmotic dehydration of tomatoes in ternary solutions. *Journal of Food Engineering*, 61(2), 253–259. [https://doi.org/10.1016/S0260-8774\(03\)00097-9](https://doi.org/10.1016/S0260-8774(03)00097-9)

- Thakur B.R., Singh R.K., & Nelson P.E. (1996). Quality attributes of processed tomato products: A review. *Food Reviews International*, 12(3), 375–401.
- Tiroutchelvame, D., Sivakumar, V., & Maran, P. (2015). Mass transfer kinetics during osmotic dehydration of amla (*Emblca officinalis* L.) cubes in sugar solution. *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*, 21(4), 547–559. <https://doi.org/10.2298/CICEQ140712011T>
- Tonon R.V., Baroni A.F., & Hubinger M.D. (2007). Osmotic dehydration of tomato in ternary solutions: Influence of process variables on mass transfer kinetics and an evaluation of the retention of carotenoids. *Journal of Food Engineering*, 82(4), 509–517.
- Toor, R. K., Savage, G. P., & Heeb, A. (2006). Influence of different types of fertilisers on the major antioxidant components of tomatoes. *Journal of Food Composition and Analysis*, 19(1), 20–27. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2005.03.003>
- Torreggiani, D. (1993). Osmotic dehydration in fruit and vegetable processing. *Food Research International*, 26(1), 59–68. [https://doi.org/10.1016/0963-9969\(93\)90106-5](https://doi.org/10.1016/0963-9969(93)90106-5)
- Torreggiani Danila, & Bertolo Gianni. (2001). Osmotic pre-treatments in fruit processing: chemical, physical and structural effects. *Journal of Food Engineering*, 49(2–3), 247–253.
- Yadav, A. K., & Singh, S. V. (2014). Osmotic dehydration of fruits and vegetables: a review. *Journal of Food Science and Technology*, 51(9), 1654–1673. <https://doi.org/10.1007/s13197-012-0659-2>
- Zaritzky. (2008). *Frozen Food Science and Technology*.
- Zhang, Y., Xu, Y., Lu, R., Zhang, S., Hai, A. M., & Tang, B. (2023). Form-stable cold storage phase change materials with durable cold insulation for cold chain logistics of food. *Postharvest Biology and Technology*, 203, 112409. <https://doi.org/10.1016/j.postharvbio.2023.112409>
- Δερμεσονλούογλου, Ε. (2008). *Μελέτη μη θερμικών προκατεργασιών για τη βελτίωση της ποιότητας κατεψυγμένων φυτικών προϊόντων* [Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο (ΕΜΠ) Σχολή Χημικών Μηχανικών Τομέας Σύνθεσης και Ανάπτυξης Βιομηχανικών Διαδικασιών Εργαστήριο Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων]. <https://doi.org/10.12681/eadd/17265>
- Λάτσα Μαρίνα. (2002). *Simulation of food cooling and freezing processes*. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο (ΕΜΠ).
- Ταούκης Π., & Ωραιοπούλου Β. (2009α). «Διεργασίες επεξεργασίας και συντήρησης των τροφίμων.» Στο *ΕΠΙΤΣΗΜΗ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΤΡΟΦΙΜΩΝ*. Αθήνα: Ε.Μ. Πολυτεχνείο, 2009α.
- Ταούκης Π., & Ωραιοπούλου Β. (2009β). «Διεργασίες επεξεργασίας και συντήρησης των τροφίμων.» Στο *ΕΠΙΤΣΗΜΗ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΤΡΟΦΙΜΩΝ*. Αθήνα: Ε.Μ. Πολυτεχνείο, 2009β.
- Ταούκης Π., & Ωραιοπούλου Β. (2009γ). «Διεργασίες επεξεργασίας και συντήρησης των τροφίμων.» Στο *ΕΠΙΤΣΗΜΗ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΤΡΟΦΙΜΩΝ*. Αθήνα: Ε.Μ. Πολυτεχνείο, 2009γ.

